



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

농학석사 학위논문

탄소나노튜브의 공유관능화가 폴리페닐렌설파이드
복합재료의 열적 특성 및 비등온 결정화 거동에
미치는 영향

Effects of covalent functionalization of Multi-walled
carbon nanotubes on thermal properties and
non-isothermal crystallization behaviors of
Poly(phenylene sulfide) composites

2017년 8월

서울대학교 대학원
바이오시스템·소재학부
바이오소재공학전공
김 명 욱

탄소나노튜브의 공유관능화가 폴리페닐렌설파이드
복합재료의 열적 특성 및 비등온 결정화 거동에
미치는 영향

Effects of covalent functionalization of Multi-walled
carbon nanotubes on thermal properties and
non-isothermal crystallization behaviors of
Poly(phenylene sulfide) composites

지도교수 박 종 신

이 논문을 농학석사 학위논문으로 제출함
2017년 5월

서울대학교 대학원
바이오시스템·소재학부
바이오소재공학전공
김 명 욱

김명욱의 석사 학위논문을 인준함
2017년 6월

위 원 장 현 진 호 (인)

부위원장 박 종 신 (인)

위 원 이 기 훈 (인)

국문 초록

본 연구에서는 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 중 하나인 폴리페닐렌설파이드 (PPS)에 높은 열적 특성을 가지는 탄소나노튜브 및 질화알루미늄을 보강재로 이용하여 열전도성 고분자 복합재료를 제조하고 그 특성을 평가하였다.

탄소나노튜브 (MWCNTs)에 산, 과산화수소 및 실란커플링제의 화학적 처리를 통해 공유관능화를 실시하였고, 공유관능화 된 탄소나노튜브의 형태학적 변화는 라만 분광학 및 FE-SEM 이미지를 통해 관찰하였다. 탄소나노튜브 표면에 도입된 작용기에 대해 FT-IR와 XPS를 통해 정성 및 정량분석 하였고, 이를 통해 화학적 처리에 따른 탄소나노튜브의 공유관능화가 잘 이루어졌음을 확인하였다.

공유관능화 한 탄소나노튜브와 폴리페닐렌설파이드를 용융 블렌드 방법을 통해 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료를 제조하였다. 공유관능화에 따른 폴리페닐렌설파이드 매트릭스 위에서의 탄소나노튜브의 분산도의 향상을 FE-SEM을 통해 확인하였다. 분산도 향상에 따라 열전도도, 열적 안정성 및 녹는점 등과 같은 열적 특성이 향상되었다. 또한, 냉각속도에 따른 비등온 결정화 거동을 Modified Avrami 식, Avrami-Ozawa 식 및 Kissinger 식과 같은 동력학 모델에 적용하여 탄소나노튜브의 공유관능화에 따른 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 비등온 결정화 거동을 분석해본 결과, 탄소나노튜브의 공유관능화가 결정핵 생성 메커니즘에는 영향을 미치지 않지만, 관능기 도입에 따라 핵 생성 위치인 sp^2 혼성 구조의 감소로 결정화가 느리게 일어나는 것을 확인하였다.

질화알루미늄 (AlN)은 세라믹 보강재 중 우수한 열적 특성을 가지는

비산화계 세라믹 물질로, 탄소나노튜브와 반응할 수 있는 관능기를 부여하기 위해 실란 커플링제로 표면 개질을 실시하였다. 질화알루미늄의 표면개질은 FT-IR와 XPS를 이용하여 정성 및 정량적으로 확인하였으며, 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅 반응이 잘 이루어졌는지 UV-Vis와 FE-SEM을 이용하여 확인하였다. 탄소나노튜브와 질화알루미늄의 그래프팅에 따른 분산도 변화를 FE-SEM을 통해 확인한 결과 그래프팅 시킨 경우 질화알루미늄 입자가 응집 없이 균일하게 분산된 것을 확인하였다. 분산도 향상에 따라 열전도도, 열적 안정성 및 녹는점과 같은 열적 특성이 향상되었다. 마찬가지로 동력학 모델에 적용하여 비등온 결정화 거동을 분석해본 결과 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅이 폴리페닐렌설파이드 결정핵 생성 메커니즘에는 영향을 미치지 않지만, 결정화 속도 차원에서는 PPSHP1AlN은 질화알루미늄 함량이 증가할수록 구형으로 응집되어 결정핵이 생성될 수 있는 표면적이 감소되어 결정화가 느리게 나타나며, PPSHP1sAlN은 탄소나노튜브 표면에 폴리페닐렌설파이드 결정핵이 생성될 수 있는 위치를 감소시키기 때문에 결정화 속도가 더욱 감소하였다.

주요어 : 폴리페닐렌설파이드, 탄소나노튜브, 질화알루미늄, 고분자 복합재료, 열적 특성, 비등온 결정화 거동.

학 번 : 2015-23026

목 차

초 록	i
목 차	iii
List of Tables	vi
List of Figures	viii
제 1 장 서 론	1
제 2 장 문헌 연구	4
2.1 고분자 복합재료	4
2.1.1 고분자 매트릭스	5
2.1.1.1 엔지니어링플라스틱	7
2.1.1.2 폴리페닐렌설파이드	9
2.1.2 보강재	12
2.1.2.1 탄소나노튜브	12
2.1.2.2 질화알루미늄	14
2.2 고분자 복합재료의 제조	17
2.2.1 고분자 복합재료의 제조방법	17
2.2.2 고분자 복합재료의 물성에 영향을 미치는 요인 ...	18

제 3 장 재료 및 방법	19
3.1 재료 및 시약	19
3.2 화학적 처리에 의한 탄소나노튜브의 공유관능화	20
3.3 폴리페닐렌설파이드 복합재료 제조	20
3.3.1 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료 제조 ..	20
3.3.2 질화알루미늄의 표면개질	21
3.3.3 탄소나노튜브와 질화알루미늄과 그래프팅	21
3.3.4 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브/질화알루미늄 복합재료 제조	22
3.4 시험 분석법	27
3.4.1 공유관능화 된 탄소나노튜브의 관능기 분석	27
3.4.2 폴리페닐렌설파이드 복합재료 분석	28
 제 4 장 결과 및 고찰	 31
4.1 화학적 처리에 의해 공유관능화 된 탄소나노튜브의 특성 분석	 31
4.1.1 공유관능화 된 탄소나노튜브의 정성 분석	31
4.1.2 관능기 도입에 따른 탄소나노튜브의 형태학적 구조 변화 관찰	 35
4.2 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 열적 특성 및 비등온 결정화 거동 분석	 43
4.2.1 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 구조 특성	

.....	43
4.2.2 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 열적 특성	47
4.2.3 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 비등온 결정화 거동	55
4.3 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅이 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열적 특성에 미치는 영향	69
4.3.1 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅 반응	69
4.3.2 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브/질화알루미늄 복합재료의 열적 특성	77
4.3.3 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브/질화알루미늄 복합재료의 비등온 결정화 거동	87
 제 5 장 결 론	 98
 참고문헌	 100
Abstract	114

List of Tables

Table 1. Effect of chemical environments on PPS. ^a	10
Table 2. Thermal conductivities of various polymers.	11
Table 3. Thermal conductivities of thermally conductive fillers. ...	15
Table 4. The compositions of the PPS/MWCNTs composites.	25
Table 5. The compositions of the PPS/MWCNTs/AlN composites. ..	26
Table 6. Relative percentages of elemental composition and C _{1s} subpeaks in covalent functionalized MWCNTs.	41
Table 7. TGA characteristic thermal data of the PPS/MWCNTs composites.	52
Table 8. DSC characteristic thermal data of the PPS/MWCNTs composites.	54
Table 9. Non-isothermal kinetic parameters of the PPS/MWCNTs composites at different cooling rates using Modified Avrami equation.	64
Table 10. Non-isothermal kinetic parameters of the PPS/MWCNTs composites at different relative crystallinity using Avrami-Ozawa combined equation.	66
Table 11. The activation energy of non-isothermal crystallization of the PPS/MWCNTs composites.	68
Table 12. Relative percentages of elemental composition of AlN and silane treated AlN.	73
Table 13. TGA characteristic thermal data of the PPS/MWCNTs/AlN composites.	83
Table 14. DSC characteristic thermal data of the PPS/MWCNTs/AlN	

composites.	85
Table 15. Non-isothermal kinetic parameters of the PPS/MWCNTs/AlN composites at different cooling rates using Modified Avrami equation.	93
Table 16. Non-isothermal kinetic parameters of the PPS/MWCNTs/AlN composites at different relative crystallinity using Avrami-Ozawa combined equation.	95
Table 17. The activation energy of non-isothermal crystallization of the PPS/MWCNTs/AlN composites.	97

List of Figures

Figure 1. Schematic representation of (a) thermoplastic polymer and (b) thermoset polymer.	6
Figure 2. Classification of polymers depending on the crystallinity.	8
Figure 3. Physicochemical surface modification process (a) Covalent functionalization; (b) Adsorption, and (c) Wrapping for Non-covalent functionalization.	16
Figure 4. Schemes of the chemical treatments for MWCNTs. (a) acid treatment, (b) hydrogen peroxide treatment, and (c) silane treatment.	23
Figure 5. Schemes of (a) silane treatment of AlN and (b) grafting between silane treated AlN and fMWCNTs.	24
Figure 6. FT-IR spectra of covalent functionalized MWCNTs.	33
Figure 7. Dispersion of covalent functionalized MWCNTs in Tetrahydrofuran (THF) (a) 5 minutes after sonication, and (b) 24 hours after sonication.	34
Figure 8. Raman spectra of covalent functionalized MWCNTs.	39
Figure 9. XPS spectra of covalent functionalized MWCNTs. (a) C _{1s} peak of pristine MWCNTs, (b) C _{1s} peak of acid-treated MWCNTs, (c) C _{1s} peak of hydrogen peroxide-treated MWCNTs, and (d) C _{1s} peak of silane-treated MWCNTs (e) Si _{2p} peak of silane-treated MWCNTs.	40
Figure 10. FE-SEM images for covalent functionalized MWCNTs; (a and b)	

pristine MWCNTs; (c and d) acid-treated MWCNTs; (e and f) hydrogen peroxide-treated MWCNTs; (g and h) silane-treated MWCNTs (white circles and red arrows note the aggregation of MWCNTs and changes in diameter of the MWCNTs, respectively). 42

Figure 11. FT-IR spectra of the PPS/MWCNTs composites. (a) Neat PPS, (b) PPSP1, (c) PPSA1, (d) PPSHP1, and (e) PPSS1. 45

Figure 12. FE-SEM images of the PPS/MWCNTs composites. (a) Neat PPS, (b) PPSP1 (c) PPSA1 (d) PPSHP1 (e) PPSS1. 46

Figure 13. Thermal conductivity values of the PPS/MWCNTs composites. 50

Figure 14. TGA thermogram of the PPS/MWCNTs composites. ... 51

Figure 15. DSC (a) melting curve and (b) cooling curve for 10°C/min heating rate of the PPS/MWCNTs composites. 53

Figure 16. Non-isothermal crystallization cooling curve of the PPS/MWCNTs composites. (a) Neat PPS, (b) PPSP1, (c) PPSA1, (d) PPSHP1, and (e) PPSS1. 56

Figure 17. Plots of relative crystallinity versus temperature of the PPS/MWCNTs composites at different cooling rates. (a) Neat PPS, (b) PPSP1, (c) PPSA1, (d) PPSHP1, and (e) PPSS1. 57

Figure 18. Plots of relative crystallinity versus time of the PPS/MWCNTs composites at different cooling rates. (a) Neat PPS, (b) PPSP1, (c) PPSA1, (d) PPSHP1, and (e) PPSS1. 58

Figure 19. Avrami plots of $\ln[-\ln(1-X_t)]$ vs $\ln t$ for non-isothermal crystallization of the PPS/MWCNTs composites. (a) Neat PPS, (b) PPSP1, (c) PPSA1, (d) PPSHP1, and (e) PPSS1. 63

Figure 20. Plots of $\log \nu$ versus $\log t$ of the PPS/MWCNTs composites at different relative crystallinity. (a) Neat PPS, (b) PPSP1, (c) PPSP1, (d) PPSP1, and (e) PPSP1.	65
Figure 21. Kissinger plots of $\ln(\nu/T_c^2)$ versus $1/T_c$ of the PPS/MWCNTs composites.	67
Figure 22. FT-IR spectra of AlN and silane treated AlN.	71
Figure 23. XPS spectra of AlN and silane treated AlN. (a) Si _{2p} peak of AlN, (b) Si _{2p} peak of silane treated AlN, and (c) N _{1s} peak of silane treated AlN.	72
Figure 24. UV-Visible transmittances of MWCNTs/AlN fillers in ethanol depending on the time.	74
Figure 25. FE-SEM image of AlN particles	75
Figure 26. FE-SEM image of silane treated AlN-fMWCNTs.	76
Figure 27. FE-SEM images of (a) PPSP1AlN20, and (b) PPSP1sAlN20.	80
Figure 28. Thermal conductivity values of the PPS/MWCNTs/AlN composites.	81
Figure 29. TGA thermogram of the PPS/MWCNTs/AlN composites.	82
Figure 30. DSC (a) melting curve and (b) cooling curve for 10°C/min heating rate of the PPS/MWCNTs/AlN composites.	84
Figure 31. Scheme of the dispersion of MWCNTs/AlN fillers on the PPS matrix.	86
Figure 32. Non-isothermal crystallization cooling curve of the PPS/MWCNTs/ AlN composites. (a) PPSP1AlN10, (b) PPSP1AlN20, (c)	

PPSHP1sAlN10, and (d) PPSHP1sAlN20.	89
Figure 33. Plots of relative crystallinity versus temperature of the PPS/MWCNTs/AlN composites at different cooling rates. (a) PPSHP1AlN10, (b) PPSHP1AlN20, (c) PPSHP1sAlN10, and PPSHP1sAlN20.	90
Figure 34. Plots of relative crystallinity versus time of the PPS/MWCNTs/AlN composites at different cooling rates. (a) PPSHP1AlN10, PPSHP1AlN20, (c) PPSHP1sAlN10, and PPSHP1sAlN20.	91
Figure 35. Avrami plots of $\ln[-\ln(1-X_t)]$ vs $\ln t$ for non-isothermal crystallization of the PPS/MWCNTs/AlN composites. (a) PPSHP1AlN10, (b) PPSHP1AlN20, (c) PPSHP1sAlN10, and (d) PPSHP1sAlN20.	92
Figure 36. Plots of $\log \nu$ versus $\log t$ of the PPS/MWCNTs/AlN composites at different relative crystallinity. (a) PPSHP1AlN10, (b) PPSHP1AlN20, (c) PPSHP1sAlN10, and (d) PPSHP1sAlN20.	94
Figure 37. Kissinger plots of $\ln(\nu/T_c^2)$ versus $1/T_c$ of the PPS/MWCNTs/AlN composites.	96

제 1 장 서 론

현재, 지속적인 산업발전에 따른 지구 온난화 문제와 같은 환경 문제가 심각해지면서 IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 기후 변화 협약을 통해 전 세계적으로 이산화탄소 배출량 감축 목표를 설정하는 등 관련 환경오염 규제를 설정하고 있다. 이에 대해 제안된 해결방안 중 하나로 자동차 동체, IT 및 전기·전자분야 등에서 사용되는 부품의 경량화가 제안되었다. 특히, 현재 자동차 산업에서 자동차 기술은 친환경, 연비향상, 안전성 증대, 공해물질 배출 저감, 감성 향상 등의 주요 주제를 중심으로 발전하고 있으며, 부품의 경량화는 자동차 차체의 무게를 감소시켜 연비의 향상과 이산화탄소 배출량 감소 두 가지 효과에 기여하기 때문에 현재 산업적으로 부품을 경량화 시키는 방안에 대한 시도가 많이 진행되고 있다 [1-4].

부품을 경량화 시키는 방법 중에 하나로 부품에 사용되는 금속 재료를 보다 가벼운 재료로 대체시키는 방법이 많이 시도되고 있으며 [5-7], 대안으로 기존에 사용되어오던 범용 플라스틱에 비해 뛰어난 물성을 가지며, 금속 재료와 비견될 만한 기계적 성질을 가지는 엔지니어링플라스틱이 촉망받고 있다 [8]. 하지만, 엔지니어링플라스틱은 뛰어난 기계적 물성을 가지지만, 고분자 소재라는 한계점 때문에 열적 특성이 요구되는 분야에 사용이 어렵다는 한계점을 가지고 있다. 이러한 한계점을 보완하기 위해 다른 고분자와 블렌딩하거나 [9] 탄소 섬유 [10], 탄소나노튜브 [11-13] 및 그래파이트 [14, 15]와 같은 유기물과 유리 섬유 [16], 금속

[17] 및 세라믹 [18, 19]과 같은 무기물을 보강재로 첨가하여 열전도성 고분자 복합재료를 제조하는 연구가 현재 다양하게 진행되고 있다.

본 연구에서 사용한 폴리페닐렌설파이드 (PPS)는 엔지니어링 플라스틱보다 열적 안정성이 뛰어난 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 중 하나이며, 우수한 물성과 치수 안정성 및 다양한 화학 조건에서도 견디는 뛰어난 내화학성을 가진다. 폴리페닐렌설파이드는 반결정성 방향족 열가소성 고분자로 벤젠 고리와 황 사이 단일 결합으로 연결되어 있는 단량체를 가지는 간단한 사슬 구조를 가진다. 고분자 사슬을 이루는 벤젠 고리에 의해 약 285°C 가량의 높은 녹는점 (T_m)을 가지지만, 벤젠 고리와 황 사이 유연한 결합에 의해 85°C 가량의 낮은 유리전이온도 (T_g)를 가진다. 또한 폴리페닐렌설파이드는 취성을 가지기 때문에 충격 강도가 낮으며, 고분자 자체의 성질에 의해 0.30 W/mK 가량의 낮은 열전도도를 가진다. 이를 보완하기 위해 탄소나노튜브와 질화알루미늄을 보강재로 사용하여 열전도성 고분자 복합재료를 제조하였다 [8].

하지만 탄소나노튜브 (MWCNTs)는 각각의 튜브 사이의 반데르발스 힘, 소수성 상호작용 및 π - π 상호작용과 같은 인력에 의해 쉽게 응집된다고 널리 알려져있다 [20, 21]. 따라서 탄소나노튜브 간 응집을 막고 분산성을 향상시키기 위해 다양한 화학적 처리를 통해 탄소나노튜브 표면에 공유관능화를 실시하였고, 도입된 관능기의 정성 및 정량 분석 및 형태학적 변화를 관찰하였다. 그리고 공유관능화에 따른 분산도 향상이 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열적 특성에 어떠한 영향을 미치는지 관찰하고자 하였다. 또한, 탄소나노튜브 표면의 공유관능화가 폴리페닐렌설파이드 비등온 결정화 거동에 어떠한 영향을 미치는지 다양한 식에 적용

하여 분석해보았다. 마지막으로, 탄소나노튜브와 질화알루미늄 (AlN)을 그래프팅 시키는 경우 그래프팅 반응에 따른 형태학적 변화와 시간에 따른 탄소나노튜브 투과도의 변화를 관찰하였다. 또한, 그래프팅에 따른 폴리페닐렌설파이드에서 보강재의 분산도의 변화와 질화알루미늄 함량 변화에 따른 복합재료의 열적 특성 및 비등온 결정화 거동의 변화를 확인하였다.

제 2 장 문헌 연구

2.1 고분자 복합재료

복합재료란 성분이나 형태가 다른 두 종류 이상의 재료가 거시적으로 서로 간에 구분되는 계면을 가지도록 조합되어 단독 사용할 때보다 우수한 물성을 가지는 재료를 일컫는다. 그러나 두 종류 이상의 재료가 미시적으로 조합되어 미시적으로 균질성을 가지는 합금들은 복합재료라 하지 않으며, 복합재료는 구성소재들 사이에 거시적으로 경계면을 가지고 있다는 점이 합금과 다르다. 이러한 복합재료는 일반적으로 층상 복합재료 (Laminates), 입자 강화 복합재료 (Particle reinforced composites, PRC) 및 섬유강화 복합재료 (Fiber reinforced composites, FRC) 등으로 구분할 수 있다. 복합재료의 구성요소로는 크게 보강재(reinforcement, filler)와 기지재 (matrix)로 나뉘며, 사용한 기지재의 종류에 따라 금속 복합재료 (Metal matrix composites, MMCs), 세라믹 복합재료 (Ceramic matrix composites, CMCs) 및 고분자 복합재료 (Polymer matrix composites, PMCs)로 구분된다.

그 중 고분자 복합재료는 고분자 자체의 물성만으로는 응용 범위가 한정되기 때문에 고분자 매트릭스에 다양한 보강재를 첨가하여 물성을 향상시킨 재료를 말하며, 사용하는 고분자 종류에 따라 다시 열가소성 고분자 복합재료 (Thermoplastic polymer matrix composites)와 열경화

성 고분자 복합재료 (Thermoset polymer matrix composites)으로 구분한다. 복합재료를 제조함으로써 개선할 수 있는 특성은 강도, 피로수명, 내마모성, 충격 특성, 내열성, 전기 절연성, 열적 특성 등을 들 수 있다. 이러한 특성이 동시에 모두 개선되는 것은 아니며, 원하는 물성의 필요에 따라 보강재를 다르게 선택하면 된다 [22, 23].

2.1.1 고분자 매트릭스

고분자 매트릭스는 앞에서 언급한 것과 같이 열가소성 고분자 (Thermoplastic polymers)와 열경화성 고분자 (Thermoset polymers)로 나뉜다. 열가소성 고분자는 고분자 사슬을 이루는 분자 간 화학적 결합이 아닌 반데르발스 힘 및 수소결합과 같은 이차결합 및 분자간 힘에 의해 Figure 1.(a)와 같은 구조를 이룬다. 이러한 열가소성 고분자의 이차결합 및 분자간 힘은 열이 가해지는 경우 일시적으로 끊어져 상대적으로 분자들이 활발한 움직임을 가지지만, 다시 상온으로 돌아오게 되면 이차결합 및 분자간 힘이 복구되어 새로운 형태의 고체 상태를 이룬다. 따라서 이러한 특성 때문에 열가소성 고분자는 높은 온도 조건에서 유연한 구조를 가지게 되거나 (Heat-softened), 용융을 거쳐 재성형 (Reshaped) 될 수 있다. 하지만 열경화성 고분자의 경우, 고분자 사슬을 이루는 분자들이 중합 반응 동안 서로 화학적으로 가교되어 Figure 1.(b)와 같이 매우 단단한 3차원 네트워크 구조를 이루기 때문에, 열가소성 고분자와 달리 열을 가해도 용융되지 않지만, 고분자 사슬 간 가교도가 낮은 경우에는 높은 온도 조건에서 유연한 구조를 이루기도 한다 [23].

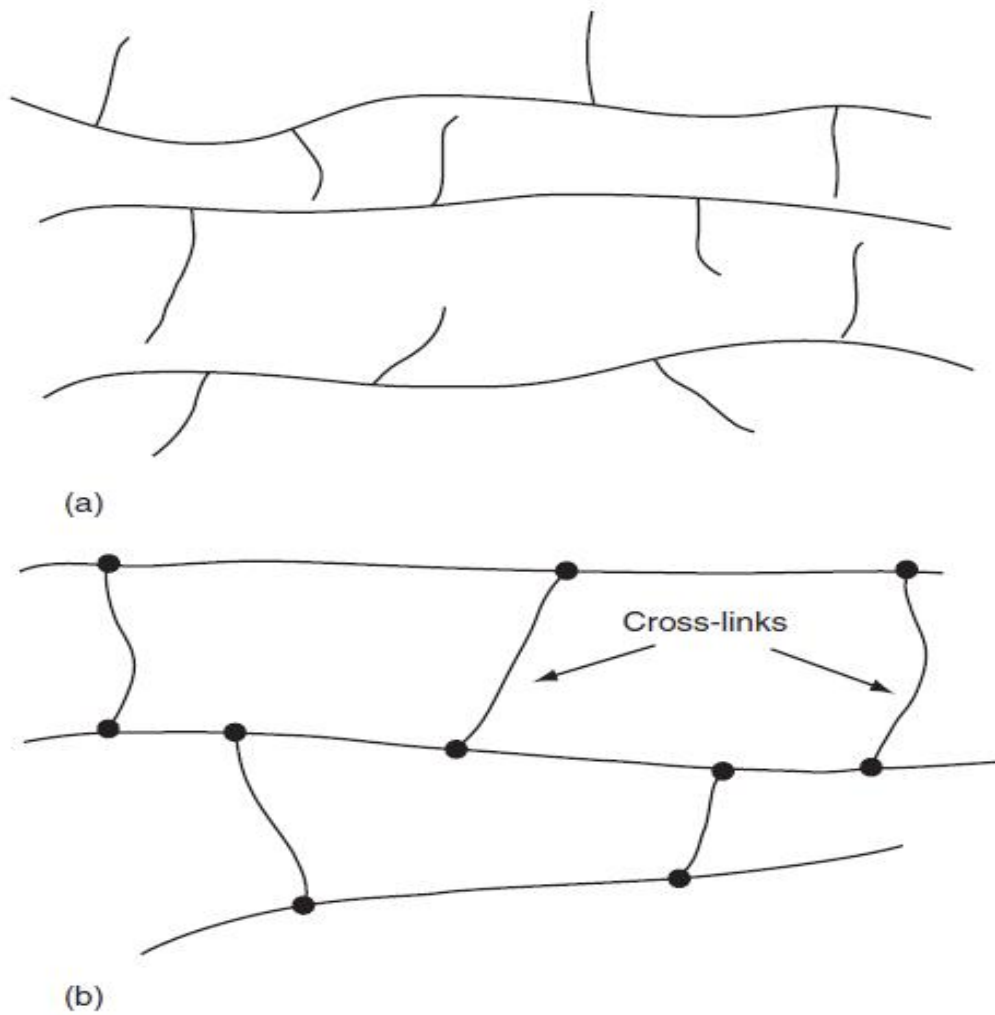


Figure 1. Schematic representation of (a) thermoplastic polymer and (b) thermoset polymer [23].

2.1.1.1 엔지니어링 플라스틱

플라스틱은 경량성, 전기절연성, 내부식성 등 타 소재보다 우수한 성질을 가지고 있어 기존 소재의 대체는 물론, 일용품에서부터 자동차, 전기전자분야, 기계부품 및 첨단산업인 항공우주산업과 같은 다양한 산업 분야에 접목되어 현재는 소재로서의 입지를 확고히 하고 있다 [24]. 결정성에 따른 플라스틱의 분류를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에 나타나 있는 엔지니어링 플라스틱 (Engineering Plastics, EP)은 통상 내열성이 100°C 이상이며, 강도가 49.0MPa이상, 2.4Gpa 이상의 굴곡탄성율을 갖는 고기능성 플라스틱으로 범용적으로 사용되는 플라스틱에 비해 매우 우수한 물성을 가진다. 또한, 엔지니어링 플라스틱은 범용 플라스틱에 비해 넓은 온도 범위에서 기계적 강도, 내약품성, 내후성, 장기 내열성 등이 우수하며 난연성을 가진다는 장점이 있다 [25]. 이러한, 엔지니어링 플라스틱 중에서도 내열성이 150°C인 엔지니어링 플라스틱을 다시 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 (Super-Engineering Plastic)이라고 부른다. 슈퍼 엔지니어링 플라스틱은 금속 및 세라믹과 비슷한 물성을 가지기 때문에 다양한 산업 분야에서 부품의 경량화 시키기 위한 대안으로 현재 산업적인 수요가 점진적으로 증가하고 있다 [26].

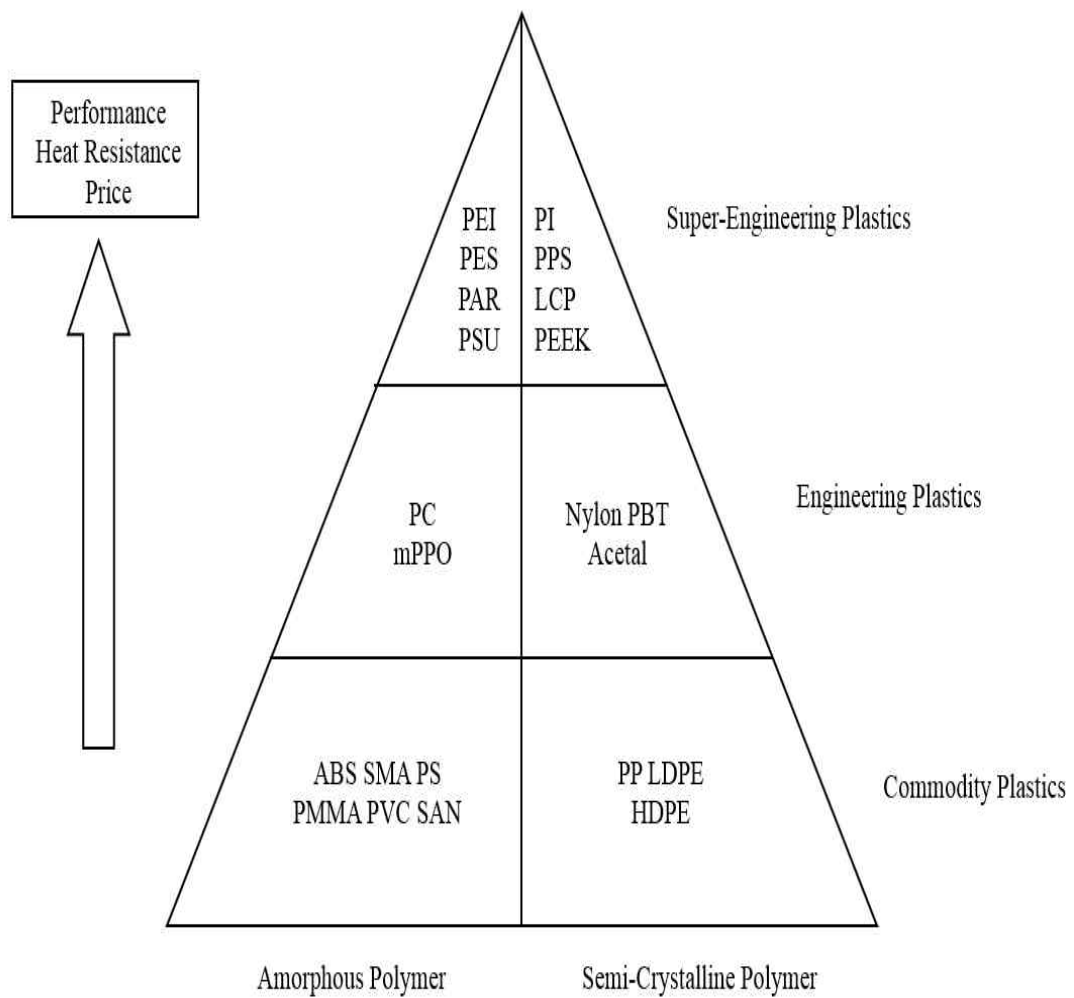


Figure 2. Classification of polymers depending on the crystallinity [25].

2.1.1.2 폴리페닐렌설파이드

폴리페닐렌설파이드 (Poly(phenylene sulfide), PPS)는 Figure 2에서 확인 가능하듯이 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 중 하나이며, 약 65% 정도의 결정화를 이루는 반결정성 방향족 열가소성 고분자에 해당된다. 폴리페닐렌설파이드는 벤젠 고리와 황 사이 단일 결합으로 연결되어 있는 단량체를 가지는 간단한 사슬 구조를 가진다. 이렇게 고분자 사슬을 이루는 벤젠 고리의 반복적인 구조에 의해 약 285°C 가량의 높은 녹는점 (T_m)을 가진다. 그리고 질소 조건 하에서 500°C 이상의 온도에서 벤젠고리와 황의 단일결합이 깨지면서 열분해가 일어나므로 매우 높은 내열성을 가진다 [27]. 또한, 폴리페닐렌설파이드는 Table 1에서와 같이 다양한 화학적 조건 하에서 물성이 영향을 받지 않는다는 것을 통해 내화학성이 뛰어난 것도 확인할 수 있다 [8].

하지만, 폴리페닐렌설파이드는 취성 (Brittleness)을 가지기 때문에 작은 충격에도 쉽게 깨지므로 충격 강도가 낮으며, Table 2에서 확인할 수 있듯이 고분자 자체의 성질에 의해 0.30 W/mK 가량의 낮은 열전도도를 가진다 [28]. 또한, 높은 녹는점에 비해 벤젠 고리와 황 사이 유연한 결합에 의해 85°C 가량의 낮은 유리전이온도 (T_g)를 가지기 때문에 다양한 산업 분야에서의 응용이 제한적이다. 그렇기 때문에 다양한 보강재를 첨가하여 폴리페닐렌설파이드 단독으로 사용할 시의 단점을 보완하려는 연구가 다양하게 진행 중이다 [10-17].

Table 1. Effect of chemical environments on PPS^a [8].

Chemical Environment	Temperature (°C)	Rating
Aromatic hydrocarbons	25	1
	93	2
Aliphatic hydrocarbons	25	1
	93	1
Halogenated solvents	25	1
	93	2
Esters and Ketones	25	1
	93	1
Alcohols	25	1
	93	1
Amines	25	-
	93	1-3
Weak Bases	25	1
	93	1
Strong Bases	25	1
	93	1
Strong Acids	25	1
	93	1
Strong Oxidant	25	1
	93	3
24-h Water Absorption (%)	<0.05	

^aRating: 1. No effect on inert; 2. Sligh effect; 3. Mild effect

Table 2. Thermal conductivities of various polymers [28].

Materials	Thermal conductivity at 25 °C (W/mK)
Low density polyethylene (LDPE)	0.30
High density polyethylene (HDPE)	0.44
Polypropylene (PP)	0.11
Polystyrene (PS)	0.14
Polymethylmethacrylate (PMMA)	0.21
Nylon-6 (PA6)	0.25
Nylon-6.6 (PA66)	0.26
Poly(ethylene terephthalate) (PET)	0.15
Poly(butylene terephthalate) (PBT)	0.29
Polycarbonate (PC)	0.20
Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) copolymer (ABS)	0.33
Polyetheretherketone (PEEK)	0.25
Polyphenylene sulfide (PPS)	0.30
Polysulfone (PSU)	0.22
Polyphenylsulfone (PPSU)	0.35
Polyvinyl chloride (PVC)	0.19
Polyvinylidene difluoride (PVDF)	0.19
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	0.27
Poly(ethylene vinyl acetate) (EVA)	0.34
Polyimide, Thermoplastic (PI)	0.11
Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)	0.25
Epoxy resin	0.19

2.1.2 보강재

보강재는 고분자 재료를 단독으로 사용하는 경우보다 강도, 피로수명, 내마모성, 충격 특성, 내열성, 전기 절연성, 열적 특성 등의 보완하려는 목적으로 사용하는 추가적인 재료를 말한다. 흔하게 사용되는 보강재의 종류와 열전도도 값은 Table 3에 나타나있으며 [29], 보강재는 입자의 형상에 따라서 특성이 달라지기 때문에 원하는 특성을 향상시키기 위해 적절한 보강재를 선택하여 복합재료를 제조하는 연구가 많이 진행되고 있다. 본 실험에서는 폴리페닐렌설파이드 고분자의 열전도도와 같은 열적 특성을 향상시키기 위해 탄소나노튜브와 질화알루미늄을 보강재로 선택하여 복합재료를 제조하였다.

2.1.2.1. 탄소나노튜브

탄소나노튜브는 약 25 년여 전 Iijima에 의해 발견된 튜브 형태의 구조를 가지는 탄소 물질이다 [30]. 탄소나노튜브는 튜브를 구성하고 있는 그래핀 시트의 수에 따라 단일벽 탄소나노튜브 (Single-walled Carbon Nanotubes, SWCNTs), 이중벽 탄소나노튜브 (Double-walled Carbon Nanotubes, DWCNTs) 및 다중벽 탄소나노튜브 (Multi-walled Carbon Nanotubes, MWCNTs)로 나뉜다. 탄소나노튜브는 sp^2 혼성 구조의 그래핀 시트가 튜브 형태로 말려있는 나노 물질이며, 다른 재료에 비해 길이와 지름의 비인 종횡비 (Aspect ratio)가 1.32×10^8 가량으로 높기 때문에 우수한 열적 및 전기적 특성을 가진다. 따라서 탄소나노튜브를 비전도성 고분자에 열 전도성 및 전기 전도성을 부여하기 위한 전도성 필러로써 많이 사용되고 있다 [31-33].

하지만, 탄소나노튜브는 각각의 튜브 간 반데르발스 힘, 소수성 상호작용 및 π - π 상호작용과 같은 다양한 인력에 의해서 쉽게 응집이 일어난다고 보고되어 있다. 이러한 탄소나노튜브의 응집은 고분자 매트릭스에 보강재로 도입되었을 경우 결함으로 작용하여, 고분자 복합재료의 물성을 저하시킨다는 연구가 알려져있다 [20]. 따라서 튜브 간 응집을 막기 위해서 탄소나노튜브의 표면 개질을 실시하는 방법이 시도되고 있다 [34, 35].

탄소나노튜브의 표면 개질 방법은 크게 기계적 (Mechanical), 조사 (Irradiation) 및 물리·화학적 (Physicochemical) 세 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째로, 기계적 표면 개질 방법은 흔히 볼 밀 (ball-milling)과 같은 분쇄기를 이용하여 탄소나노튜브의 길이를 짧게 하는 방법으로, 분쇄 후 탄소나노튜브의 균일한 길이 분포를 얻을 수 있다는 장점과 더불어 길이 감소에 따른 중량비 감소라는 단점을 가지고 있다 [36]. 두 번째로, 조사를 통한 표면 개질 방법은 플라즈마, 감마 선 및 전자 빔을 조사하여 탄소나노튜브 표면을 개질하는 방법으로 상대적으로 낮은 온도에서 짧은 시간 내에 반응을 쉽게 조절 가능할 수 있으며, 환경오염 물질의 배출이 감소한다는 장점을 가지고 있다. 하지만, 플라즈마, 감마 선 및 전자 빔을 쏘아줄 수 있는 장비의 설치가 고가라는 점이 한계점으로 작용한다 [37-38]. 마지막으로, 물리·화학적 방법은 가장 많이 사용되는 방법으로 다시 공유관능화와 비공유관능화 두 가지로 나뉜다. 공유관능화 (Covalent functionalization)는 Figure 3.(a)와 같이 탄소나노튜브 표면에 화학적 처리를 통해 카르복실기, 수산기 등과 같은 관능기를 공유결합을 통해 도입시키는 간단한 방법이다. 공유결합을 통해 관능기를 도입시키

기 때문에 탄소나노튜브의 sp^2 혼성 구조가 sp^3 혼성 구조로 바뀌어 sp^2 혼성 구조에 의해 가지는 열적 및 전기적 성질이 감소하는 단점을 가지고 있다. 또한, 공유관능화는 화학적 처리 횟수에 따라 일차 공유관능화 (Primary) 및 이차 공유관능화 (Secondary) 등으로 구분할 수 있다. 비공유관능화 (Non-covalent functionalization)는 탄소나노튜브와 개질하고자 하는 유기물 사이 작용하는 반데르발스 힘, 소수성 상호작용 및 π - π 상호작용과 같은 약한 상호작용에 의존하는 방법으로 Figure 3.(b)와 (c) 같이 탄소나노튜브 표면에 흡착 (Adsorption) 및 래핑 (Wrapping) 형태로 일어난다. 비공유관능화는 공유관능화와 달리 흡착과 래핑 형태로 반응이 일어나기 때문에, 공유관능화와 달리 탄소나노튜브의 sp^2 혼성 구조가 유지된다는 장점이 있지만, 약한 인력에 기인하기 때문에 흡착 및 래핑된 분자가 쉽게 떨어질 수 있다는 단점을 가지고 있다 [35].

2.1.2.2. 질화알루미늄

질화알루미늄 (Aluminum nitride, AlN)은 Wurtzite 결정 형태를 가지는 세라믹 입자이다. 질화알루미늄은 세라믹 물질 중에서도 높은 강도 및 경도, 부식에 대한 뛰어난 저항성, 높은 가공 온도 및 열적 특성을 가지는 물질로 알려져 있다 [39-41]. 하지만, 질화알루미늄도 입자들이 쉽게 구형 (spheroid)으로 응집이 일어난다고 알려져 있기 때문에, 응집을 막기 위해서 주로 실란 계통의 커플링제를 이용하여 질화알루미늄의 표면을 개질한 후, 폴리프로필렌 [41, 42], 에폭시 [43, 44] 및 폴리스타이렌 [45] 등과 같은 고분자 매트릭스에 첨가하여 물성 및 열적 특성을 향상된 복합재료를 제조하는 연구가 진행되고 있다.

Table 3. Thermal conductivities of thermally conductive fillers [29].

Materials	Thermal conductivity at 25 °C (W/mK)
Aluminum (Al)	239
Gold (Au)	345
Copper (Cu)	483
Silver (Ag)	429
Nickel (Ni)	158
Iron (Fe)	63
Magnesium (Mg)	103
PAN-based carbon fiber	8-70 (along the axis)
Pitch-based carbon fiber	530-110 (along the axis)
Graphite	100-400 (on plane)
Carbon black	6-174
Carbon nanotubes	2000-6000
Diamond	5000
Aluminum Nitride (AlN)	317
Silicon Carbide (SiC)	270
Boron Nitride (BN)	280
Aluminum Oxide (Al ₂ O ₃)	28
Silicon nitride (Si ₃ N ₄)	302
Silica (SiO ₂)	32
Calcium oxide (CaO)	15

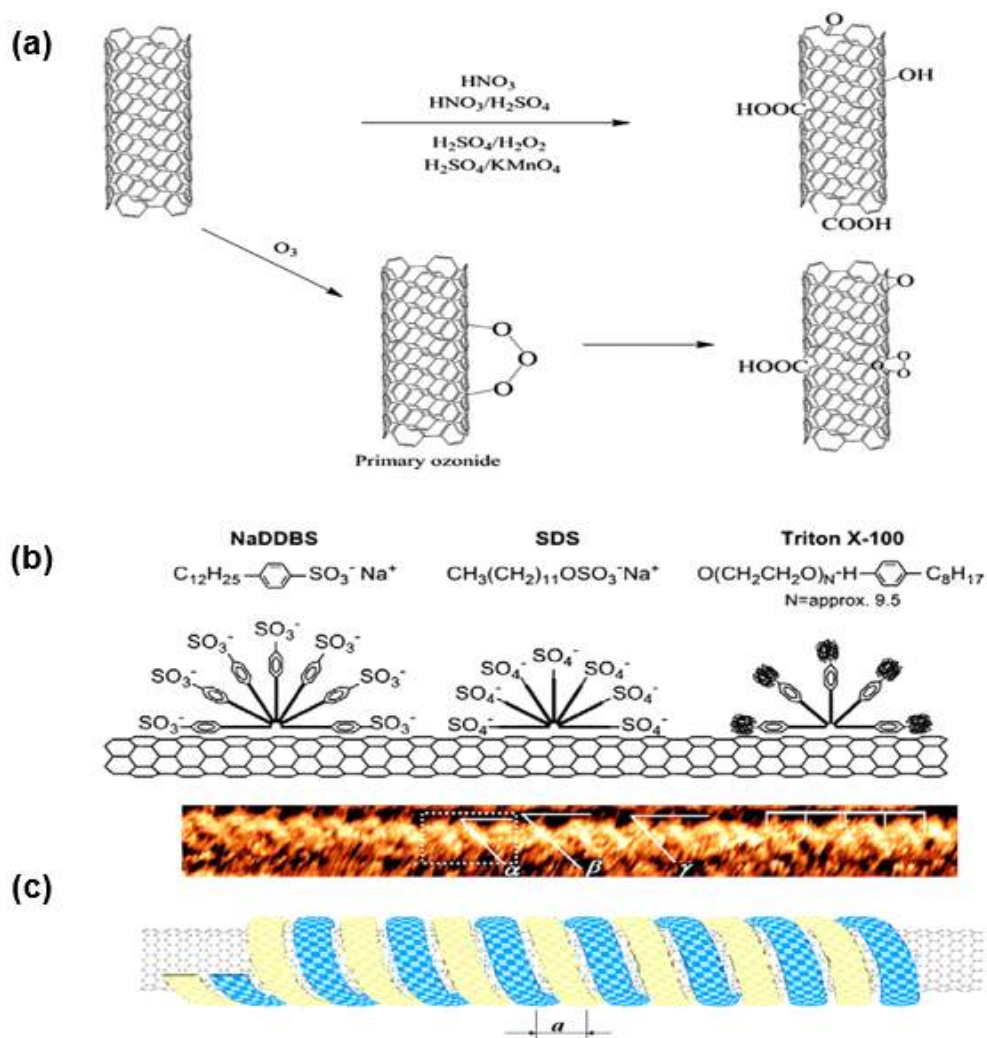


Figure 3. Physicochemical surface modification process (a) Covalent functionalization; (b) Adsorption, and (c) Wrapping for Non-covalent functionalization [35].

2.2 고분자 복합재료의 제조

2.2.1 고분자 복합재료의 제조방법

고분자 복합재료를 제조할 때는 고분자 매트릭스 위에서의 열전도성 보강재가 얼마나 균일하게 분산되어 있는지가 가장 중요하게 고려해야 할 요인이다. 따라서 고분자 복합재료를 제조할 때, 첨가한 보강재의 분산도를 향상시키기 위한 방법으로 분말 혼합법 (Powder mixing), 용액 혼합법 (Solution mixing) 및 용융 혼합법 (Melt mixing) 방법이 사용되고 있다 [46, 47].

분말 혼합법은 공기 중 또는 용매 조건 하에서 분말을 혼합한 후, 압축 성형 (Compression molding) 기법을 통해 복합재료를 제조하는 방법으로, 고분자 매트릭스 위에서 보강재가 가장 효율적인 네트워크를 이루기 때문에 높은 열전도도 및 전기전도도를 가지지만, 기공 (Pore) 조절이 매우 까다롭다는 단점이 존재한다 [48]. 용액 혼합법은 고분자를 용매에 용해시켜 용액을 만들고, 그 용액에 보강재를 직접 첨가하거나 용매에 분산시킨 보강재를 첨가한 후, 용매를 제거하여 복합재료를 제조하는 방법이다. 용액 혼합법은 용융 혼합법과 비교하여 고분자 매트릭스에서 보강재의 분산성을 향상시킬 수 있지만, 유독한 용매의 제거가 뒤따르기 때문에 친환경적이지 않다는 문제점을 가진다. 용융 혼합법은 고분자의 용융점 이상에서 고분자를 녹인 후, 보강재를 첨가시켜 섞어주는 방법으로 고분자 복합재료를 제조하는 널리 사용되는 단순하고 보편적인 방법이다. 용융 혼합법의 경우 열가소성수지를 주로 사용하기 때문에 이용할

수 있는 고분자의 종류가 다양하지 않다는 단점이 있지만, 산업적인 측면에서 대량생산이 가능하고 제조비용이 낮다는 장점을 가진다 [49].

2.2.2 고분자 복합재료의 물성에 영향을 미치는 요인

고분자 복합재료를 제조하는 경우, 고분자 복합재료의 물성에 영향을 미치는 두 가지 요인을 고려해야 한다. 첫 번째는 고분자 매트릭스에서의 보강재의 분산도 (Dispersion), 박리된 정도 (Exfoliation) 및 배향 (Orientation)으로, 이러한 성질에 따라서 고분자 복합재료의 물성이 크게 영향을 받기 때문에 반드시 고려해야 한다. 두 번째는 고분자 매트릭스와 보강재 계면 간 인력인데, 고분자 매트릭스와 보강재의 계면 간 인력이 약한 경우 보강재에 다양한 처리를 통해 관능기를 도입하여 계면 간 인력을 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다. 위의 두 가지 요인의 충분한 조절은 복합재료가 뛰어난 물성을 가지는 데에 중요한 역할을 한다고 알려져 있다 [50]. 대표적인 예로 탄소나노튜브의 경우, 각각의 튜브 간 작용하는 반데르발스 힘, 소수성 상호작용 및 π - π 상호작용과 같은 인력에 의해 응집되어 물성을 저하시키는 결함 (Defect)으로 작용하기 때문에 탄소나노튜브 표면을 공유관능화 방법을 통해 관능기를 도입하여 위의 두 가지 요인을 개선하는 연구가 다양하게 진행되고 있다 [21, 35, 50].

제 3 장 재료 및 방법

3.1 재료 및 시약

본 실험에서 고분자 매트릭스로 사용한 폴리페닐렌설파이드 (PPS, Density=1.36g/cm³)는 Zhejiang NHU special Materials Co., Ltd., China에서 분말 형태로 구매하여 사용하였다. 보강재로 사용한 탄소나노튜브와 질화알루미늄은 각각 한화케미칼 (CM-130)와 Alfa Aesar Chemicals Co., Ltd. Korea에서 구매하여 사용하였다. 사용한 탄소나노튜브는 90wt% 이상의 순도와 0.05g/cm³의 밀도를 가지며, 10~15nm의 외경을 나타낸다. 질화알루미늄은 4 μ m의 평균 입자 크기를 가지며, 3.26g/cm³의 밀도를 가진다. 탄소나노튜브의 공유관능화에 사용된 황산, 질산 및 과산화수소는 Junsei Chemical Co., LTD, Japan에서 구매하였으며, 탄소나노튜브의 공유관능화와 질화알루미늄의 표면 개질에 사용된 실란 커플링제인 γ -glycidoxypyrpyltrimethoxysilane (GPTMS)와 에탄올은 Samchun Pure Chemical Co., Ltd. Korea에서 구매하였다. 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅 반응에 사용된 테트라하이드로퓨란 (THF)와 아세톤은 각각 Junsei Chemical Co., LTD, Japan와 Samchun Pure Chemical Co., Ltd. Korea에서 구매하여 사용하였다.

3.2 화학적 처리에 의한 탄소나노튜브의 공유관능화

탄소나노튜브에 Figure 4과 같이 산, 과산화수소 및 실란 커플링제를 이용하여 화학적 처리를 통해 공유관능화를 실시하였다. 산 처리는 탄소나노튜브를 공유관능화 시키는 대표적인 방법으로 3:1 (v/v) 황산과 질산의 혼합액 100ml에 탄소나노튜브를 첨가한 다음 80°C의 온도로 10시간 교반을 통해 반응을 진행하였다. 과산화수소 처리는 1:1 (v/v) 과산화수소와 증류수 혼합액 100ml에 탄소나노튜브를 첨가한 다음 80°C의 온도로 10시간 교반을 통해 반응을 진행하였다. 실란화 처리는 GPTMS와 에탄올 용액 100ml에 과산화수소 처리한 탄소나노튜브를 첨가한 후 80°C의 온도로 5시간 교반하였다. 세 반응 모두 교반한 다음 필터 পে이퍼에 거른 후 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 지속적으로 수세하였다. 이후, 120°C의 진공오븐에서 12시간 건조하여 공유관능화 된 탄소나노튜브를 얻을 수 있었다.

3.3 폴리페닐렌설파이드 복합재료 제조

3.3.1 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료 제조

폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 우선, 정량된 폴리페닐렌설파이드와 탄소나노튜브를 에탄올 50ml에 부은 다음, 고르게 섞이게 하기 위해 5분 간 초음파 처리를 진행하였다. 이후, 120°C의 진공오븐에서 용매가 다 날아갈 때까지 건조를 진행하여 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 혼합물을 얻을 수 있었다.

얻어진 혼합물을 마이크로 압출기 (Wellzoom, Korea)를 이용하여 310도의 온도에서 용융 블렌드한 후, 유압식 핫프레스 (#2699, Carver Inc. USA)를 이용하여 3분 간 290°C, 20MPa 조건으로 용융 압착시켜 필름 형태의 복합재료 시편을 제조하였다. 시료한 시편의 코드 및 조성은 Table 4에 나타내었다.

3.3.2 질화알루미늄의 표면개질

탄소나노튜브와 그래프팅 반응을 시키기 위해선 질화알루미늄에 관능기를 붙여주는 반응이 반드시 필요하다. 따라서 실란 커플링제를 이용하여 Figure 5.(a)와 같이 질화알루미늄 표면개질을 실시하였다. 질화알루미늄의 실란화 처리는 탄소나노튜브의 실란화 처리와 동일하게 GPTMS와 에탄올 용액 100ml에 질화알루미늄을 첨가한 후, 80°C의 온도로 5시간 교반을 통해 진행시켰다. 이후, 마찬가지로 필터 페이퍼를 이용해 거르고 증류수로 수세한 다음 120°C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 실란화 처리된 질화알루미늄을 얻을 수 있었다.

3.3.3 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅

과산화수소 처리에 공유관능화 된 탄소나노튜브 (fMWCNTs)와 질화알루미늄간 그래프팅은 Figure 5.(b)와 같이 테트라하이드로퓨란 (THF) 50ml에서 60°C로 1시간 교반을 통해 진행되었다. 이후, 필터 페이퍼를 이용해 거르고 아세톤으로 수세한 다음 120°C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 그래프팅 된 탄소나노튜브/질화알루미늄을 얻을 수 있었다.

3.3.4 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브/질화알루미늄 복합재료 제조

폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브/질화알루미늄 복합재료는 3.3.1과 같은 방법으로 제조하였다. 우선, 정량된 폴리페닐렌설파이드와 탄소나노튜브 및 질화알루미늄을 에탄올 50ml에 부은 다음, 고르게 섞이게 하기 위해 5분 간 초음파 처리를 진행하였다. 이후, 120°C의 진공오븐에서 용매가 다 날아갈 때까지 건조를 진행하여 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브/질화알루미늄 혼합물을 얻을 수 있었다. 얻어진 혼합물을 마이크로 압출기 (Wellzoom, Korea)를 이용하여 310도의 온도에서 용융 블렌드한 후, 유압식 핫프레스 (#2699, Carver Inc. USA)를 이용하여 3분 간 290°C, 20MPa 조건으로 용융 압착시켜 필름형태의 복합재료 시편을 제조하였다. 시료한 시편의 코드 및 조성은 Table 5에 나타내었다.

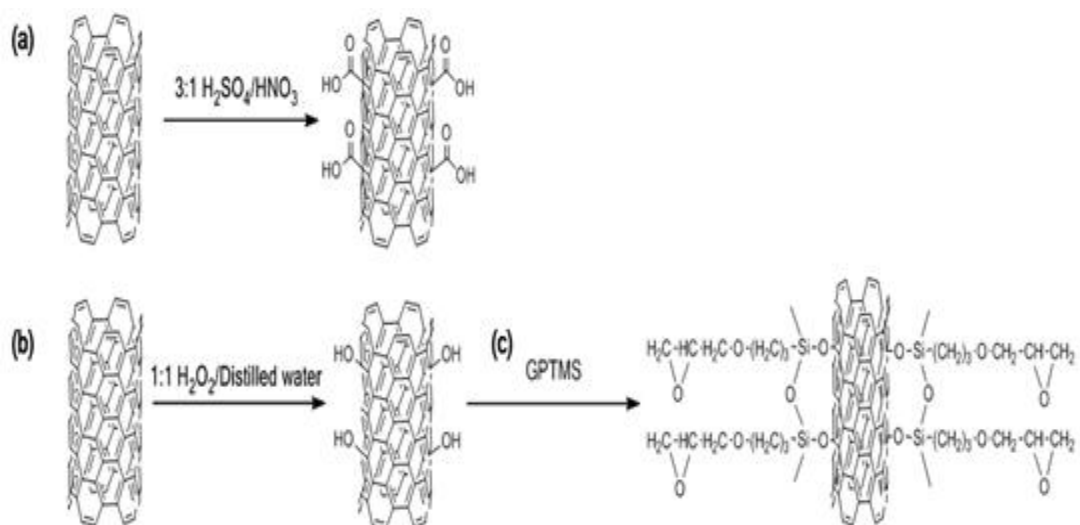


Figure 4. Schemes of the chemical treatments for MWCNTs. (a) acid treatment, (b) hydrogen peroxide treatment, and (c) silane treatment.

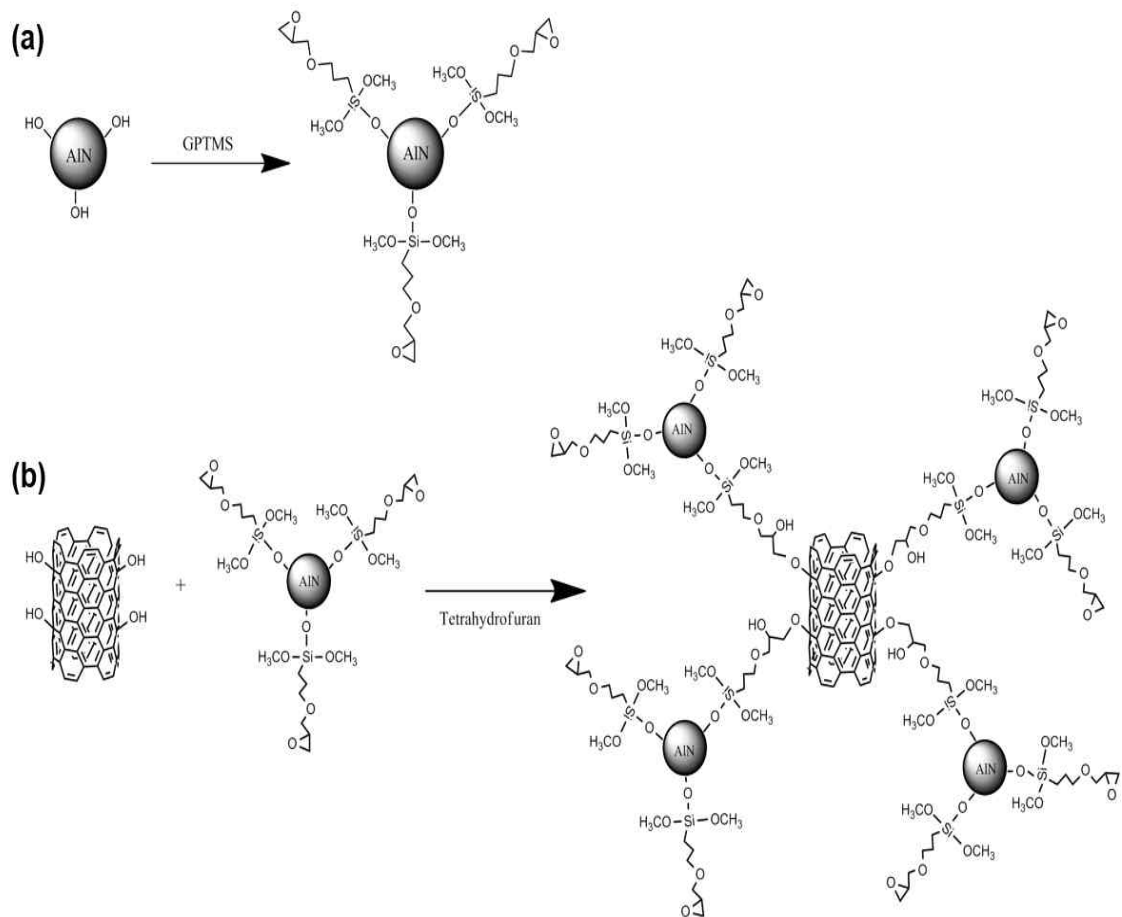


Figure 5. Schemes of (a) silane treatment of AlN and (b) grafting between silane treated AlN and fMWCNTs.

Table 4. The composition of the PPS/MWCNTs composites.

Sample code		Chemical treatments of MWCNTs
Neat PPS		-
PPSP	X (Weight Percentage)	Pristine
PPSA		Acid
PPSHP		Hydrogen peroxide
PPSS		Silane coupling agent

Table 5. The composition of the PPS/MWCNTs/AlN composites.

Sample code	fMWCNTs (wt%)	AlN (wt%)	Silane treated AlN (wt%)
PPSHP1AlN10	1	10	-
PPSHP1AlN20		20	
PPSHP1sAlN10		-	10
PPSHP1sAlN20			20

3.4 시험 분석법

3.4.1 공유관능화 된 탄소나노튜브의 관능기 분석

탄소나노튜브에 도입된 관능기의 정성적 확인을 위해 적외선 분광법 (FT-IR, Nicolet iS5, Thermo scientific Inc. USA)을 사용하였다. KBr 펠렛을 제조하여 $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 파장 영역에서 4cm^{-1} 의 해상도로 32회 스캔하여 스펙트럼을 측정하였다. 공유관능화 된 탄소나노튜브의 분산도를 확인하기 위해 극성 비양자성 용매인 테트라하이드로퓨란 (THF)를 이용하여 5분 간 초음파 처리 후 시간의 경과에 따른 분산도의 변화를 관찰하였다. 관능기 도입에 따른 탄소나노튜브의 구조 변화를 확인하기 위해 라만 분광기 (Horiba Jobin-Yuon T64000, Horiba Scientific, USA)를 사용하여 피크의 deconvolution에 따른 I_D/I_G 비율의 변화를 통해 관능기 도입에 따른 sp^2 혼성 구조에서 sp^3 혼성 구조로의 변화를 관찰하였다. 또한, 관능기의 정량 분석 및 탄소나노튜브 표면에 실란 다층 형성 및 구조 변화를 추가적으로 관찰하기 위해 Al K α X-선 광원 (15kV, $h\nu=1486.6\text{eV}$)을 사용하여 X선 광전자 분석법 (XPS, Sigma Probe, Thermo VG Scientific, East Grinstead, United Kingdom)을 사용하였다. 마지막으로, 주사전자현미경 (FE-SEM, AURIGA, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 공유관능화에 의한 탄소나노튜브의 형태학적인 변화를 관찰하였다.

3.4.2 폴리페닐렌설파이드 복합재료 분석

폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열전도도는 C-therm TCI 열전도도 분석기를 이용하여 MTPS 법 (Modified Transient Plane Source, ASTM D7984)을 통해 상온에서 측정하였다. 열전도도 값은 각 시료에 대해 5번 반복하여 측정된 값을 평균내어 사용하였다.

폴리페닐렌설파이드와 탄소나노튜브가 잘 복합화되었는지와 질화알루미늄 표면에 실란 커플링제가 잘 도입되었는지 확인하기 위해 적외선분광기 (A spectrum One Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 파장 영역에서 4cm^{-1} 의 해상도로 32회 스캔하여 스펙트럼을 측정하였다.

질화알루미늄에 도입된 실란 커플링제의 정량 분석을 위해 X선 광전자 분석법 (Sigma Probe, Thermo VG Scientific, East Grinstead, United Kingdom)을 이용하였다.

탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅이 잘 이루어졌는지 확인하기 위해 자외선-가시광선 분광기 (UV-Vis, UV-Visible spectrophotometer, Optizen 2120UV, Mecasys)를 이용하였다. 공유관능화된 탄소나노튜브 및 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅에 따른 형태학적 변화와 그래프팅에 따른 폴리페닐렌설파이드에서의 분산도 향상을 확인하기 위해서 주사전자현미경 (SU70, Hitachi, Japan)을 이용하였다.

열 중량 분석기 (TGA, Q-5000 IR, TA Instruments, Inc. USA)를 이용하여 탄소나노튜브의 도입, 공유관능화 및 질화알루미늄 간 그래프팅에 따른 분산도 향상에 따른 열적 안정성을 질소 조건, 800°C (승온 속도 10°C/min)에서 열 저항 계수 값 (Heat-resistance index)을 통해 확인하였다. 열 저항 계수 는 복합재료의 열적 안정성을 비교하는 값으로 널리 사용되고 있으며, 5 wt%와 30 wt% 무게 감소했을 때의 분해온도를 이용하여 식 1과 같이 계산할 수 있다 [15].

$$T_{Heat-resistance\ index} = 0.49 \times [T_5 + 0.6 \times (T_{30} - T_5)] \quad (1)$$

마지막으로, 시차주사열량계 (DSC, DSC-Q1000, TA Instruments, Inc. USA)를 이용하여 310°C (승온 및 냉각속도 10°C/min)에서 탄소나노튜브의 도입에 따른 결정화온도, 녹는점 및 결정화도의 변화를 확인하였다. 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 결정화도는 식 2과 같이 계산할 수 있다.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{w \times \Delta H_f^0} \quad (2)$$

w , ΔH_f 및 ΔH_f^0 는 각각 보강재의 중량비, 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 용융 엔탈피 및 결정성 폴리페닐렌설파이드의 용융엔탈피를 의미하며, 결정성 폴리페닐렌설파이드의 용융엔탈피는 76.5 J/g으로 알려져있다 [67]. 또한, 시차주사열량계의 냉각속도를 10°C/min, 20°C/min, 30°C/min로 변화를 준 뒤, 식 3과 같이 냉각 곡선의 결정화피크의 면적을 이용하여 온도에 대한 상대 결정화도 (Relative Crystallinity, X_T)를

계산하였다 [71, 72].

$$X_T = \frac{\int_{T_i}^T \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} \quad (3)$$

dH_c 는 등온 조건에서 측정된 결정화 엔탈피를 나타내며, T_i , T_f 및 T 는 각각 비등온 결정화 조건에서 시료의 초기 온도, 최종 온도 및 임의 온도를 나타낸다. 하지만, 상대 결정화도는 온도와 시간에 대해 식 4와 같은 상관관계를 가지기 때문에 온도에 대한 상대 결정화도를 시간에 대한 상대 결정화도로 식 5를 통해 변환할 수 있다.

$$t = \frac{T - T_i}{\nu} \quad (4)$$

$$X_t = \frac{\int_{t_i}^t \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt}{\int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt} \quad (5)$$

ν 는 비등온 결정화 조건에서의 냉각 속도에 해당하며, t_i , t_f 및 t 는 각각 비등온 결정화 조건에서 시료의 초기 온도, 최종 온도 및 임의 온도를 나타낸다. 그 후 계산된 상대 결정화도를 다양한 동력학 모델에 적용하여 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 비등온 결정화 거동을 확인하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 화학적 처리에 의해 공유관능화 된 탄소나노튜브의 특성 분석

4.1.1 공유관능화 된 탄소나노튜브의 정성 분석

화학적 처리에 의해 탄소나노튜브에 어떠한 관능기가 도입되었는지 확인하기 위해 이용한 FT-IR 스펙트럼이 Figure 6에 나타나 있다. 아무 처리하지 않은 탄소나노튜브에서는 특징적인 피크가 나타나지 않는 것에 비해 산 처리한 탄소나노튜브의 경우 $1200\sim1400\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O stretching와 bending 및 O-H bending 때문에 나타나는 다중 피크와 1710cm^{-1} 부근에서 나타나는 카르복실기 도입에 의한 C=O stretching 피크 및 $2900\sim3400\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타나는 수산기 도입에 의한 O-H 및 C-H stretching에 의해 넓게 나타나는 피크를 확인할 수 있었다. 과산화수소 처리한 탄소나노튜브 또한 3400cm^{-1} 부근에서 나타나는 O-H stretching 피크와 1710cm^{-1} 부근에서 나타나는 C=O stretching 피크와 1200cm^{-1} 부근에서 넓게 나타나는 C-O stretching 피크를 확인할 수 있었다 [51]. 실란커플링제로 처리한 탄소나노튜브의 경우 실란커플링제에 존재하는 CH_2 bending, Si-O stretching 및 에폭사이드 피크를 각각 1466cm^{-1} , 1060cm^{-1} 및 906cm^{-1} 부근에서 확인함으로 실란커플링제가 탄소나노튜브에 잘 도입되었음을 확인하였다 [52]. 이를 통해 화학적 처리

에 의해 탄소나노튜브의 공유관능화가 잘 이루어졌음을 확인하였다.

또한, 공유관능화에 따른 탄소나노튜브의 분산도 변화를 확인하기 위해 THF 극성용매를 이용하여 시간에 따른 분산도 변화를 관찰하였다. Figure 7에서 볼 수 있듯이 아무 처리하지 않은 탄소나노튜브의 경우 탄소나노튜브 사이 약한 수소결합 및 반데르발스 힘, 소수성 상호작용과 같은 각각의 튜브 간 작용하는 인력에 의해 응집이 일어나기 때문에 THF 용매에서 짧은 시간 내에 쉽게 침전되는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 산 처리 및 과산화수소 처리한 탄소나노튜브의 경우 카르복실기와 수산기 같은 극성 관능기들이 도입됨에 따라 탄소나노튜브와 THF 용매 사이 수소결합이 향상되어 THF 용매에서의 분산도가 크게 향상되어 24 시간이 지나서도 을 분산을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 실란커플링제 처리한 탄소나노튜브의 경우도 쉽게 침전이 일어나는데, 이는 도입된 실란커플링제가 탄소나노튜브 표면에서 비극성 다중 층을 형성하며, 형성된 실란커플링제 다중 층이 탄소나노튜브와 THF 용매 간 수소결합을 방해하기 때문에 탄소나노튜브 간 소수성 상호작용에 의해 응집되어 침전이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 실제 도입된 실란커플링제가 탄소나노튜브 표면에서 다중 층을 이룬다는 내용은 XPS 분석에서 자세하게 확인할 수 있다.

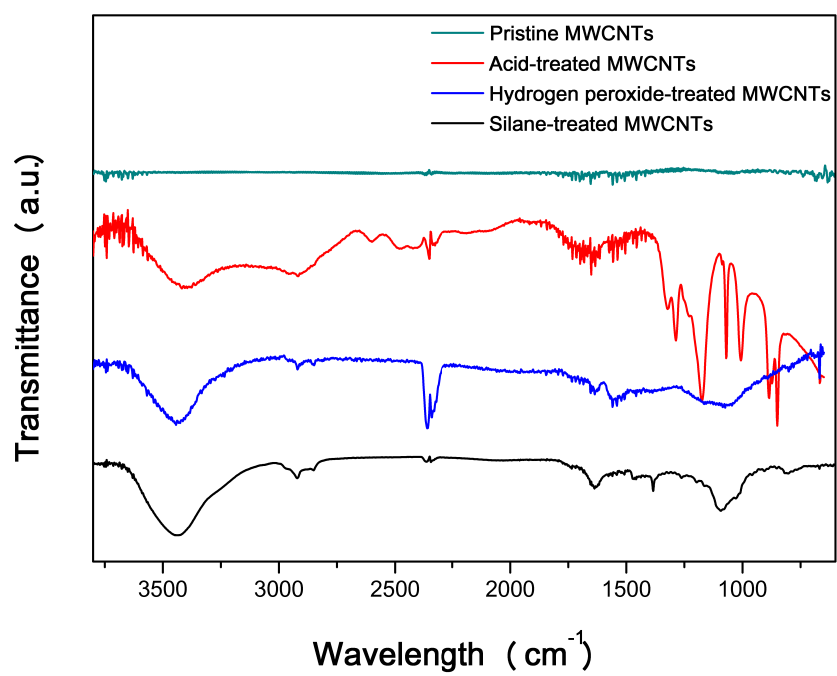


Figure 6. FT-IR spectra of covalent functionalized MWCNTs.

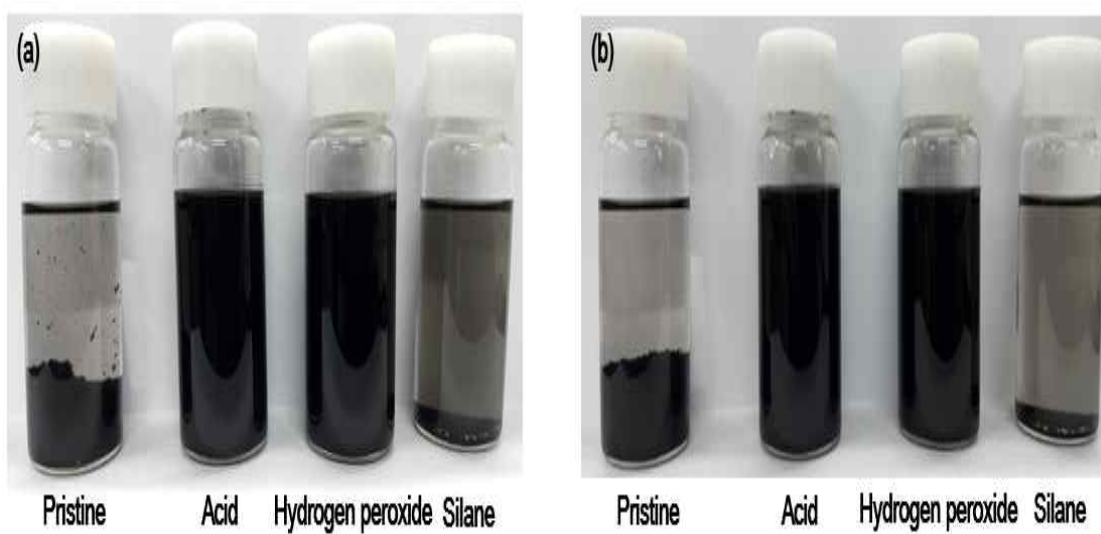


Figure 7. Dispersion of covalent functionalized MWCNTs in Tetrahydrofuran (THF) (a) 5 minutes after sonication, and (b) 24 hours after sonication.

4.1.2 관능기 도입에 따른 탄소나노튜브의 형태학적 구조 변화 관찰

탄소 소재를 라만분광법을 이용하게 되면 D 피크와 G 피크, 두 가지의 특징적인 피크를 관찰할 수 있다. D 피크는 약 1338cm^{-1} 에서 나타나며, 그래핀의 sp^2 혼성 구조의 무질서, 즉 sp^3 혼성 구조에 기인하여 나타나는 피크이며, G 피크는 1572cm^{-1} 에서 그래핀 시트의 sp^2 혼성 구조에서 탄소-탄소 결합의 평면 내 stretch에 기인하여 나타난다. 요약하면, D 피크는 결합으로 작용하는 결합된 관능기에 의해 형성된 비정질 또는 불규칙한 탄소 원자에 의해 발생한다. 따라서, 관능기가 탄소나노튜브 표면에 많이 도입될수록 D 피크의 크기가 크게 나타게 된다. 반면에 결합으로 작용하는 관능기가 탄소나노튜브 표면에 덜 결합되었을 경우, sp^2 혼성의 흑연 구조가 유지되어 높은 G 피크가 관찰된다. 따라서, 이러한 특징을 이용하여 D 피크와 G 피크의 비 (I_D/I_G)와 흑연 백분율 (Graphitic percentage, %G)을 통해 탄소나노튜브 구조에 결합으로 작용하는 관능기 따른 구조 변화를 관찰하는데 유용하게 사용된다 [53, 54]. 흑연 백분율은 D 피크와 I 피크의 크기를 이용하여 식 6을 통해 계산하였다.

$$\text{Graphitic Percentage (\%G)} = \frac{I_G}{I_D + I_G} \quad (6)$$

공유관능화 된 탄소나노튜브의 라만스펙트럼을 Figure 8에 나타내었다. 산 처리와 과산화수소 처리를 통해 공유관능화 된 탄소나노튜브의 I_D/I_G 비는 결합으로 작용하는 관능기 도입으로 인해 아무 처리하지 않은 탄소나노튜브에 비해 증가한 것을 확인할 수 있다. 하지만, 산 조건에

서 탄소나노튜브에서는 관능기가 도입됨과 동시에 남아있는 불순물이 제거되었기 때문에 과산화수소로 처리한 탄소나노튜브에 비해 I_D/I_G 비가 약간 낮게 나타남을 확인할 수 있었다 [55]. 실란커플링제 처리한 탄소나노튜브의 I_D/I_G 비가 급격하게 증가된 것을 확인할 수 있는데, 이는 실란커플링제는 탄소나노튜브 표면에서 카르복실기 및 수산기보다 더 큰 결합으로 작용하기 때문에 D 피크의 크기가 크게 증가하였기 때문이다 [56].

XPS 분석은 다양한 원소 피크의 deconvolution에 의해 탄소 소재의 표면 구조에 대한 정보와 원소의 조성을 확인하는 유용한 방법으로 널리 이용된다 [57]. 하지만, 탄소나노튜브 표면에 결합되어 있는 수산기와 카르복실기 등과 같은 몇 가지 관능기 피크가 표면의 공기로부터 수분 흡착에 영향을 받아 산소 1s 오비탈 피크 (O_{1s})가 넓어져 탄소나노튜브의 관능기 도입에 따른 구조 변화에 대한 자세한 정보를 얻기 어렵기 때문에 탄소 1s 오비탈 (C_{1s})과 실리콘 2p 오비탈 피크 (Si_{2p})를 deconvolution 시켜 관능기 도입에 따른 탄소나노튜브의 구조 변화를 Figure. 과 같이 관찰하였다. C_{1s} 은 결합 에너지 (B.E)에 따라 sp^2 혼성 구조를 의미하는 피크 (B.E=284.7eV), $-C-O-$ 결합을 의미하는 피크 (B.E=286.3eV), $-C=O-$ 결합을 의미하는 피크 (B.E=287.7eV)와 $\pi-\pi$ 상호 결합을 의미하는 피크 (B.E=291.3eV)의 네 개의 피크로 deconvolution을 실시하였다. Si_{2p} 오비탈도 마찬가지로 결합 에너지에 따라 실란커플링제가 탄소나노튜브 표면에 도입되는 $-Si-O-C-$ 결합을 의미하는 피크 (B.E=102.3eV)와 탄소나노튜브 표면에서 실란커플링제의 중합되는 $-Si-O-Si-$ 결합을 의미하는 피크 (B.E=103.9eV)의 두 개의 피크로 deconvolution을 실시하였다 [58, 59].

공유관능화 된 탄소나노튜브의 XPS 스펙트럼과 원소조성은 Figure 9 와 Table 6에 나타내었다. Table 6을 보면 공유관능화 된 탄소나노튜브 모두 관능기 도입에 따라 산소 함량이 증가한 것을 확인하였다. 또한, 실란커플링제 처리한 탄소나노튜브의 경우 실란커플링제에 존재하는 산소 때문에 과산화수소 처리한 탄소나노튜브 보다 산소 함량이 증가하였다. 또한 공유관능화 된 탄소나노튜브 모두 C_{1s} 피크에서 관능기 도입에 의한 sp^3 혼성 구조로의 변화로 인해 sp^2 혼성 구조 피크의 크기가 감소하였다. 하지만, 실란커플링제로 처리한 탄소나노튜브의 경우, 앞에서 언급한 것과 같이 실란커플링제가 큰 결합으로 작용하기 때문에 sp^2 혼성 구조 피크의 크기가 더욱 감소한 것을 확인하였다. $\pi-\pi$ 상호 결합을 의미하는 피크 또한 관능기 도입에 의한 sp^3 혼성 구조로의 변화로 인해 감소하는 것을 확인하였다. 실란커플링제가 과산화수소 처리된 탄소나노튜브에 표면에서 다중 층을 이루는 것을 Si_{2p} 피크를 통해 확인하였다. $-Si-O-C-$ 결합의 피크를 확인함으로 1.94at%의 실란커플링제가 탄소나노튜브에 잘 도입되었음을 확인하였으며, $-Si-O-Si-$ 결합의 피크를 확인함으로써, 실란커플링제가 탄소나노튜브 표면에서 중합되어 다중 층을 이루고 있음을 알 수 있다.

공유관능화 된 탄소나노튜브의 형태학적 변화를 FE-SEM을 이용하여 관찰한 이미지를 Figure 10에 나타내었다. 아무 처리하지 않은 탄소나노튜브의 경우 각각의 튜브 간 반데르발스 힘과 소수성 상호작용에 의해 흰 원 안의 응집된 형태가 많이 관찰된다. 산 처리한 탄소나노튜브의 경우 응집된 형태가 관찰되지 않았으며, 빨간 화살표와 같이 짧은 길이와 좁은 폭을 가지는 탄소나노튜브가 관찰되었다. 마찬가지로, 과산화수

소 처리된 탄소나노튜브의 경우 약간의 응집된 형태가 관찰되었으나, 짧은 길이와 좁은 폭을 가지는 탄소나노튜브가 같이 관찰되었다. 이는 과산화수소 조건 ($\text{pH}=6\sim7$)이 산 처리 조건 ($\text{pH}=2\sim3$)보다 약한 조건에서 처리하였기 때문으로 생각해볼 수 있다 [60]. 실란커플링제를 처리한 탄소나노튜브 또한 응집된 형태가 관찰되지 않았으나, 실란커플링제 처리한 탄소나노튜브의 경우 두께는 앞에서 언급한대로 실란커플링제가 탄소나노튜브 표면에서 다중 층을 이루기 때문에 증가한 것을 확인할 수 있었다 [58].

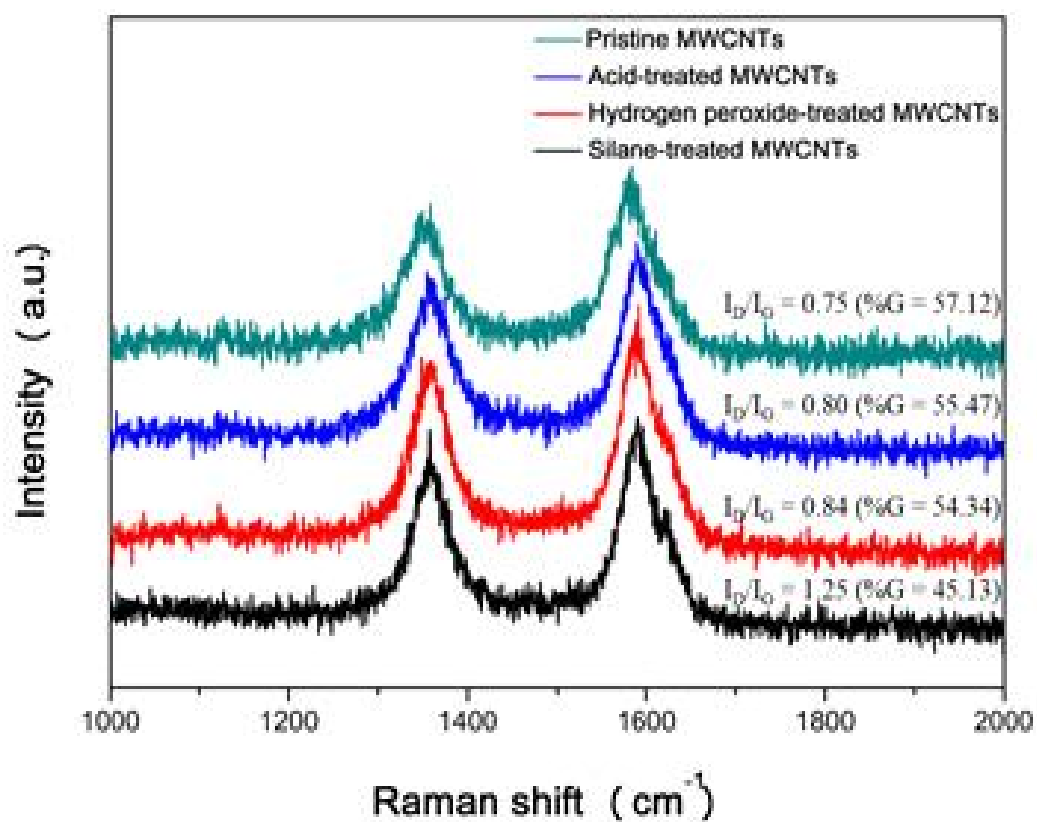


Figure 8. Raman spectra of covalent functionalized MWCNTs.

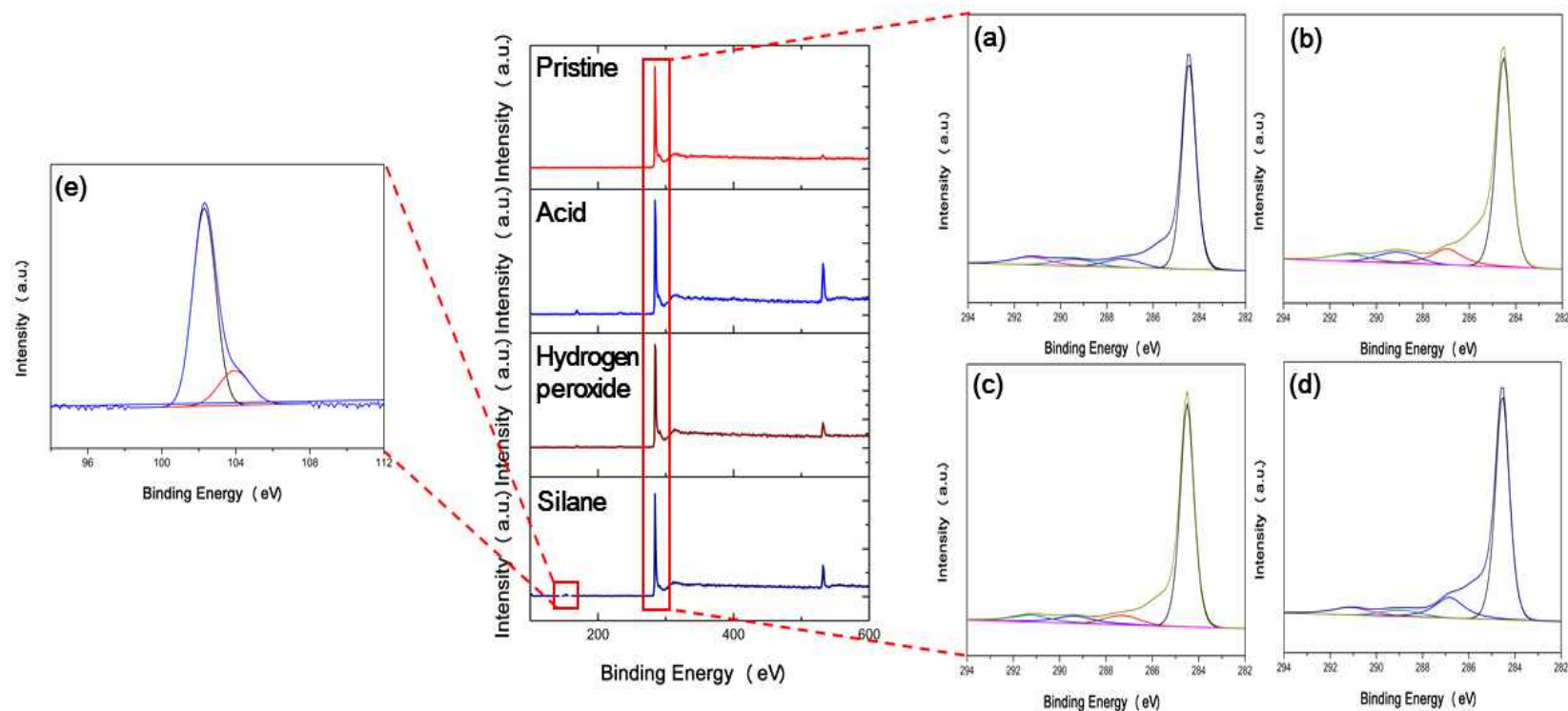


Figure 9. XPS spectra of covalent functionalized MWCNTs. (a) C_{1s} peak of pristine MWCNTs, (b) C_{1s} peak of acid-treated MWCNTs, (c) C_{1s} peak of hydrogen peroxide-treated MWCNTs, and (d) C_{1s} peak of silane-treated MWCNTs (e) Si_{2p} peak of silane-treated MWCNTs.

Table 6. Relative percentages of elemental composition and C_{1s} subpeaks in covalent functionalized MWCNTs.

Sample	Elemental composition (at%)			C _{1s} (at%)			
	C	O	Si	sp ²	C-OH	O-C=O	π-π
				284.7 eV	286.3 eV	287.7 eV	291.3 eV
Pristine	98.19	1.73	0.08	77.00	7.62	6.79	8.59
Acid	87.04	12.89	0.07	70.65	12.46	9.47	7.42
Hydrogen peroxide	95.10	4.90	-	76.60	7.86	8.16	7.38
Silane	88.87	9.18	1.94	71.59	15.42	5.49	7.50

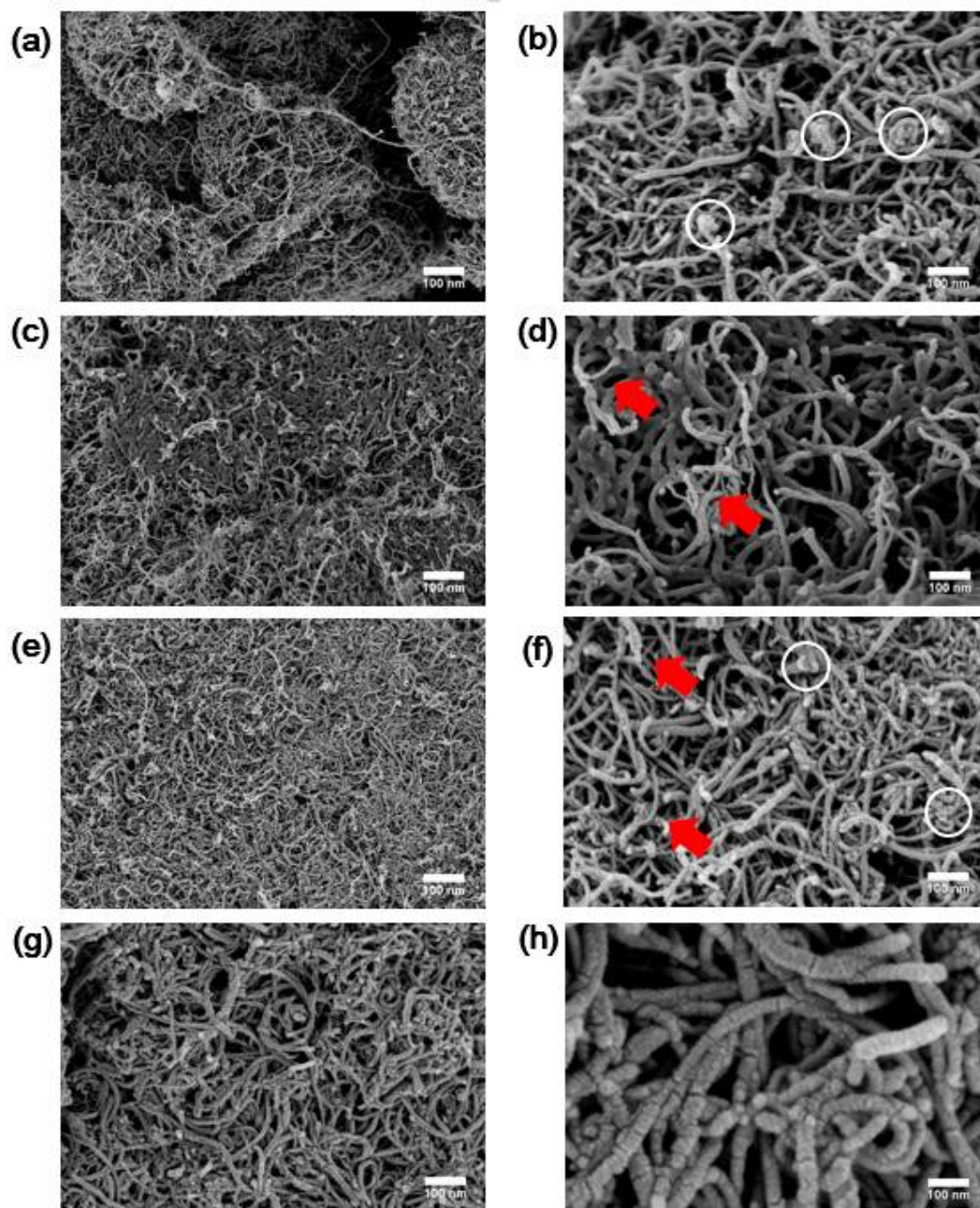


Figure 10. FE-SEM images for covalent functionalized MWCNTs; (a and b) pristine MWCNTs; (c and d) acid-treated MWCNTs; (e and f) hydrogen peroxide-treated MWCNTs; (g and h) silane-treated MWCNTs (white circles and red arrows note the aggregation of MWCNTs and changes in diameter of the MWCNTs, respectively).

4.2 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 열적 특성 및 비등온 결정화 거동 분석

4.2.1 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 구조 특성

폴리페닐렌설파이드와 탄소나노튜브가 압출 조건에서 잘 혼합되었는지 확인하기 위해 FT-IR을 이용한 결과를 Figure 11에 나타내었다. 폴리페닐렌설파이드의 FT-IR 스펙트럼의 경우 대칭 벤젠 고리의 stretching에 의해 $1470\sim 1570\text{cm}^{-1}$ 사이에서 관찰되는 두 개의 피크와 $1082\sim 1092\text{cm}^{-1}$ 사이에서 벤젠 고리와 황 결합의 비대칭 stretching에 의해 나타나는 두 개의 피크의 특징적인 피크를 확인할 수 있었다 [8]. 아무 처리하지 않은 탄소나노튜브를 포함하는 복합재료의 경우, 탄소나노튜브 도입에 따른 스펙트럼의 큰 변화를 확인할 수 없었으나, 산 처리 및 과산화수소 처리한 탄소나노튜브를 포함하는 복합재료의 경우, 3435cm^{-1} 와 1705cm^{-1} 에서 나타나는 탄소나노튜브 표면에 도입된 수산기와 카르복실기에 의한 피크를 확인하였다. 실란커플링제로 처리한 탄소나노튜브를 포함하는 복합재료의 스펙트럼도 마찬가지로 수산기와 카르복실기의 피크가 관찰되지만, 도입된 실란커플링제에 의해 좀 더 복잡한 스펙트럼의 형태를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 폴리페닐렌설파이드와 탄소나노튜브가 잘 혼합되었음을 확인하였다.

공유관능화에 따른 폴리페닐렌설파이드 매트릭스에서의 탄소나노튜브 분산도 향상을 확인하기 위해 FE-SEM을 이용하여 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 파단면을 Figure 12와 같이 관찰하였다. 폴리

페닐렌설파이드의 파단면의 경우 고분자 자체의 취성(brittleness) 때문에 매끈한 단면이 나타났지만, PPSP1의 경우 탄소나노튜브 간 반데르발스 힘, 소수성 상호작용과 같은 인력에 의해 응집된 형태가 관찰되었다. 하지만 공유관능화 된 탄소나노튜브를 포함하는 복합재료 (PPSA1, PPSP1 및 PPSS1)의 경우, 공유관능화에 의한 탄소나노튜브 간 반 데르 발스, 소수성 상호작용 및 π - π 상호작용과 같은 인력의 감소로 인해 응집된 형태 없이 분산도가 크게 향상된 것을 확인할 수 있었다.

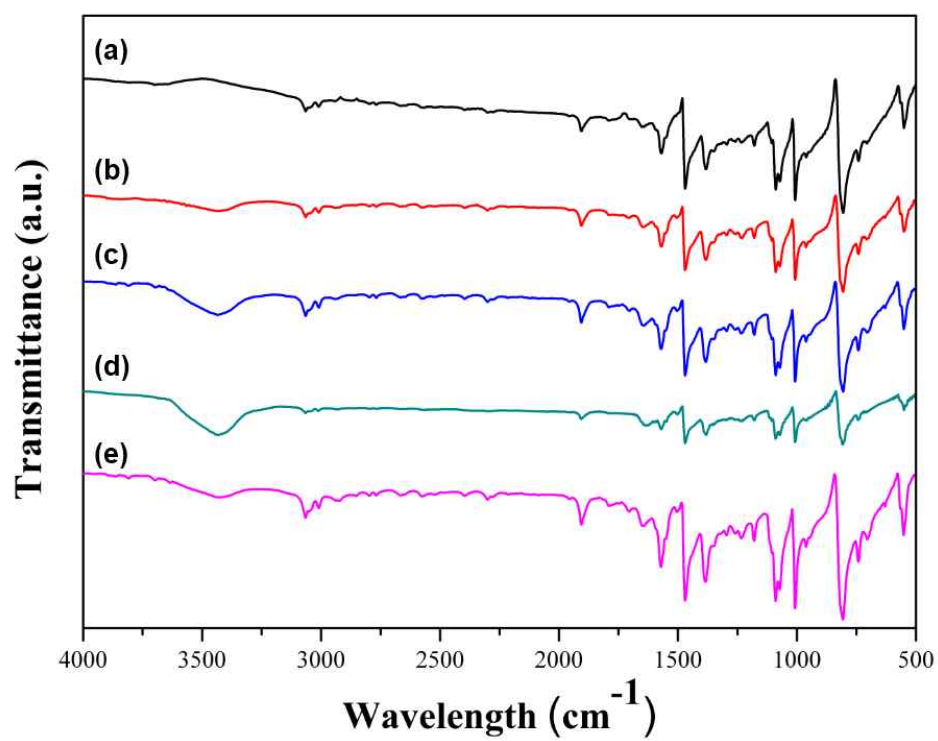


Figure 11. FT-IR spectra of the PPS/MWCNTs composites. (a) Neat PPS, (b) PPSP1, (c) PPSA1, (d) PPSHP1, and (e) PPSS1.

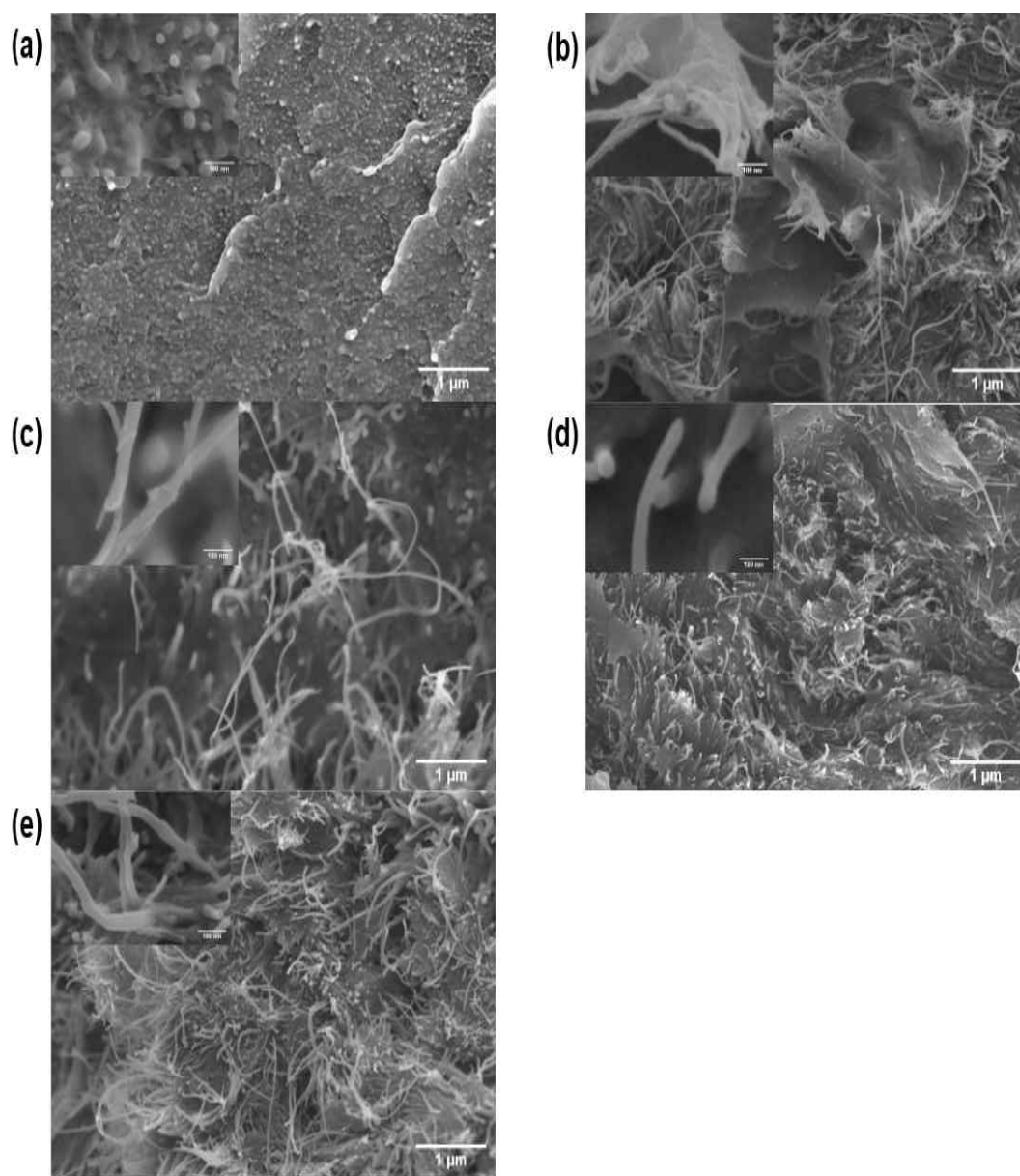


Figure 12. FE-SEM images of the PPS/MWCNTs composites. (a) Neat PPS, (b) PPSP1 (c) PPSA1 (d) PPSHP1 (e) PPSS1.

4.2.2 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 열적 특성

고분자 복합재료의 열전도도는 원자 간 상호 작용에 의해 포논 (Phonon)이 재료 내에서 발생하는 격자 진동을 전파시킴으로써 발생한다 [61, 62]. 하지만, 재료 내에서 전파되는 포논은 계면 사이 열 저항에 의해 산란되어 포논-포논 산란, 경계 산란 및 결함 도는 불순물 산란으로 초래되기 때문에 열전도도를 향상시키기 위해서는 위와 같은 포논의 산란을 최소화해야만 한다 [61, 63]. 따라서 재료 내에서 포논을 쉽게 이동시키려면 열전달 경로 (Heat transfer path)가 중요하며, 이러한 열전달 경로의 형성은 고분자 재료에 보강재를 도입함으로써 이루어진다. 도입된 보강재에 의해 형성된 열전달 경로는 보강재의 부피 분율, 형상, 입자 크기 및 중횡비에 따라 바뀌기 때문에 열전도도에 영향을 미치는 중요한 인자라고 알려져 있다 [61, 63, 64].

탄소나노튜브 비율 별 도입 및 화학적 처리 종류에 따른 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열전도도의 변화는 Figure 13과 같다. 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 열전도도 값은 탄소나노튜브 함량에 비례하여 증가하는 경향을 보였으며, 화학적 처리 조건에 따라 순수 폴리페닐렌설파이드 (0.28 W/mK)에 비해 각각 217%, 190%, 304% 및 264% 가량 증가하였다. PPSHP1의 경우 다른 처리 조건의 탄소나노튜브를 포함하는 복합재료에 비해 높은 열전도도 값을 보였다. 이는 FE-SEM에서 확인했던 것과 같이 폴리페닐렌설파이드에서의 분산도 향상 및 폴리페닐렌설파이드와 과산화수소 처리에 의해 탄소나노튜브 표면에 도입된 수산기 및 카르복실기와 같은 관능기 간 상호작용에 기인한다고 생각할 수 있다 [65]. PPSS1의 경우도 마찬가지로 분산도 향상에 의해 아무 처리

하지 않은 탄소나노튜브에 비해 높은 값을 가지지만, 탄소나노튜브 표면에 도입된 실란커플링제 다중 층이 폴리페닐렌설파이드와 탄소나노튜브 간 상호작용을 방해하기 때문에 과산화수소 처리한 탄소나노튜브를 포함하는 복합재료보다 약간 낮은 열전도도 값을 가진다 [52, 66]. 하지만, PPSA1의 경우 앞에서 언급하였던 산 처리 조건에서의 탄소나노튜브 중 형비의 감소 때문에 분산도 향상에도 불구하고 PPSP1에 비해 낮은 열전도도 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 열적 안정성을 비교하기 위해 TGA 분석을 실시한 결과 및 계산된 열 저항 계수 값을 Figure 14와 Table 7에 나타내었다. 폴리페닐렌설파이드의 열 저항 계수는 탄소나노튜브 도입에 따라 증가하며, PPSA1과 PPSP1의 경우 분산도 향상에 의해 아무 처리하지 않은 탄소나노튜브 보다 높은 열 저항 계수를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, PPSS1의 열 저항 계수는 탄소나노튜브에 도입된 실란커플링제 다중 층이 분석 조건 내에서 열분해가 이루어지기 때문에 가장 낮은 값을 가진지만, 공유관능화 된 탄소나노튜브를 포함하는 복합재료 (PPSA1, PPSP1 및 PPSS1)의 경우, 탄소나노튜브의 분산도 향상 때문에 열적 안정성도 향상되는 것을 확인할 수 있다.

또한, DSC 분석을 통해 탄소나노튜브의 도입에 따른 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 결정화온도 (T_c), 녹는점 (T_m) 및 결정화도 (χ_c)의 변화를 관찰하였다. Figure 15.(a)와 (b)는 각각 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 용융곡선과 냉각곡선이다. 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 특징적인 값을 Table 8에 나타내었다. 폴리페닐렌설파이드에 탄소나노튜브를 도입하는 경우 결정화온도 및 녹는점 모두

향상되는 것을 확인할 수 있었다. 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 결정화도 또한 탄소나노튜브의 고유의 핵 생성 효과 (Nucleation effect)에 의해 향상된 것을 확인할 수 있었다 [68-70]. 하지만 공유관능화 된 탄소나노튜브를 포함하는 복합재료 (PPSA1, PPSHP1 및 PPSS1)의 경우, 탄소나노튜브 표면에 관능기 도입에 따른 sp^2 혼성 구조의 파괴로 핵이 생성될 수 있는 위치 (Nucleation site)의 감소로 인해 PPSP1 보다 낮은 결정화도를 가진다.

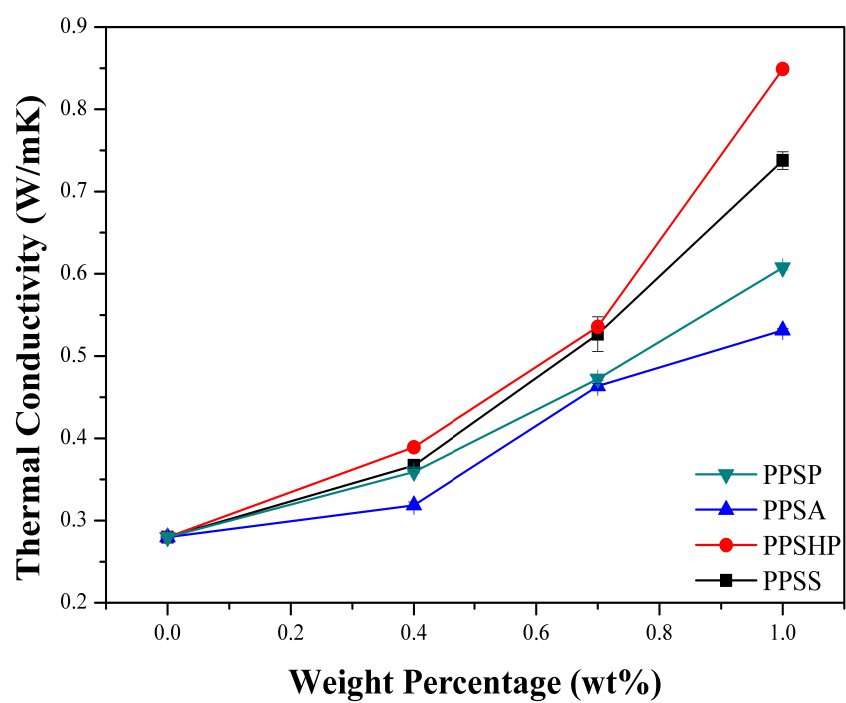


Figure 13. Thermal conductivity values of the PPS/MWCNTs composites.

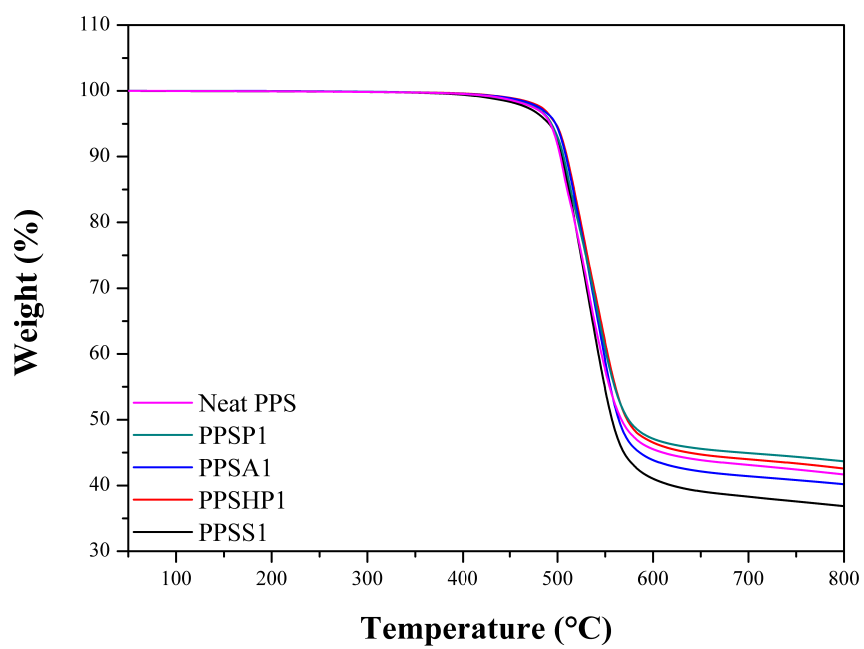


Figure 14. TGA thermogram of the PPS/MWCNTs composites.

Table 7. TGA characteristic thermal data of the PPS/MWCNTs composites.

Sample	Temperature at Weight loss (°C)		Heat-resistance index (°C)
	5 wt%	30 wt%	
Neat PPS	492.36	531.97	252.90
PPSP1	493.60	536.85	254.58
PPSA1	497.93	535.96	255.17
PPSHP1	498.12	538.23	255.87
PPSS1	491.12	530.49	252.22

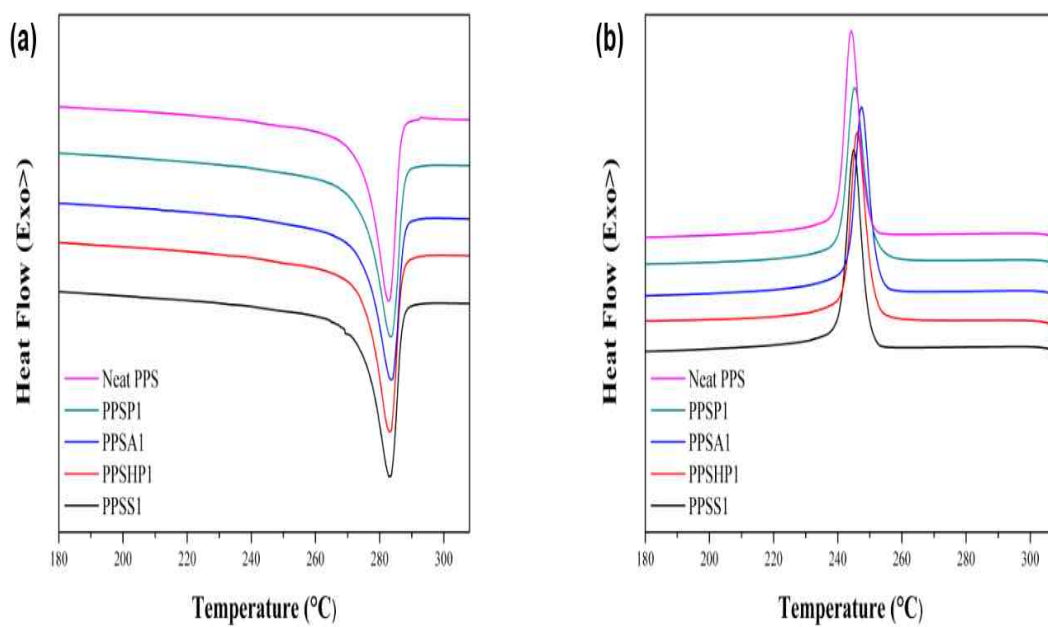


Figure 15. DSC (a) melting curve and (b) cooling curve for 10°C/min heating rate of the PPS/MWCNTs composites.

Table 8. DSC characteristic thermal data of the PPS/MWCNTs composites.

Sample	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
Neat PPS	244.28	45.97	282.84	37.06	48.44
PPSP1	245.29	46.15	283.57	41.77	55.15
PPSA1	247.37	43.79	283.62	40.70	53.74
PPSHP1	246.18	45.22	283.31	40.81	53.89
PPSS1	245.02	46.00	283.19	39.10	51.63

4.2.3 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 비등온 결정화 거동

고분자 복합재료의 비등온 결정화 거동은 실제 산업 공정에서와 유사한 조건에서 결정화 거동을 분석하는 데 유용하게 사용되는 방법으로 냉각 속도를 달리하였을 때의 DSC 냉각 곡선을 이용하여 분석한다. Figure 16은 각각 10°C/min, 20°C/min 및 30°C/min 속도로 냉각시킬 때 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 비등온 냉각 곡선이다.

비등온 결정화 거동을 분석하기 위해서 식 3을 통해 비등온 냉각 곡선의 결정화 피크의 면적을 이용하여 온도에 대한 상대 결정화도(X_T)를 Figure 17과 같이 계산할 수 있다. 하지만, 상대 결정화도는 온도와 시간에 대해 식 4와 같은 상관관계를 가지기 때문에 온도에 대한 상대 결정화도를 시간에 대한 상대 결정화도로 식 5를 통해 Figure 18과 같이 변환할 수 있다.

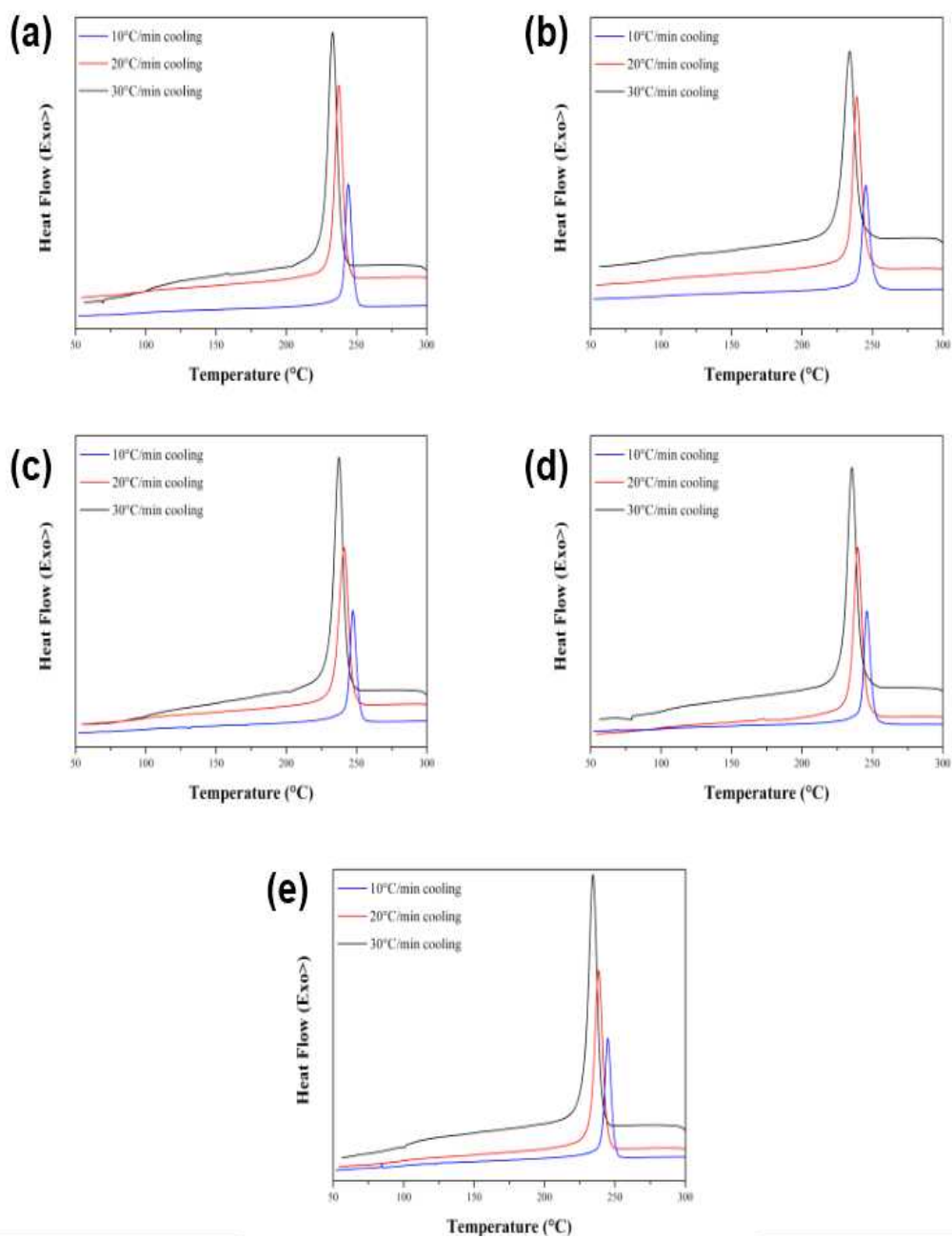


Figure 16. Non-isothermal crystallization cooling curve of PPS/MWCNTs composites. (a) Neat PPS, (b) PPSP1, (c) PPSA1, (d) PPSP1, and (e) PPSS1.

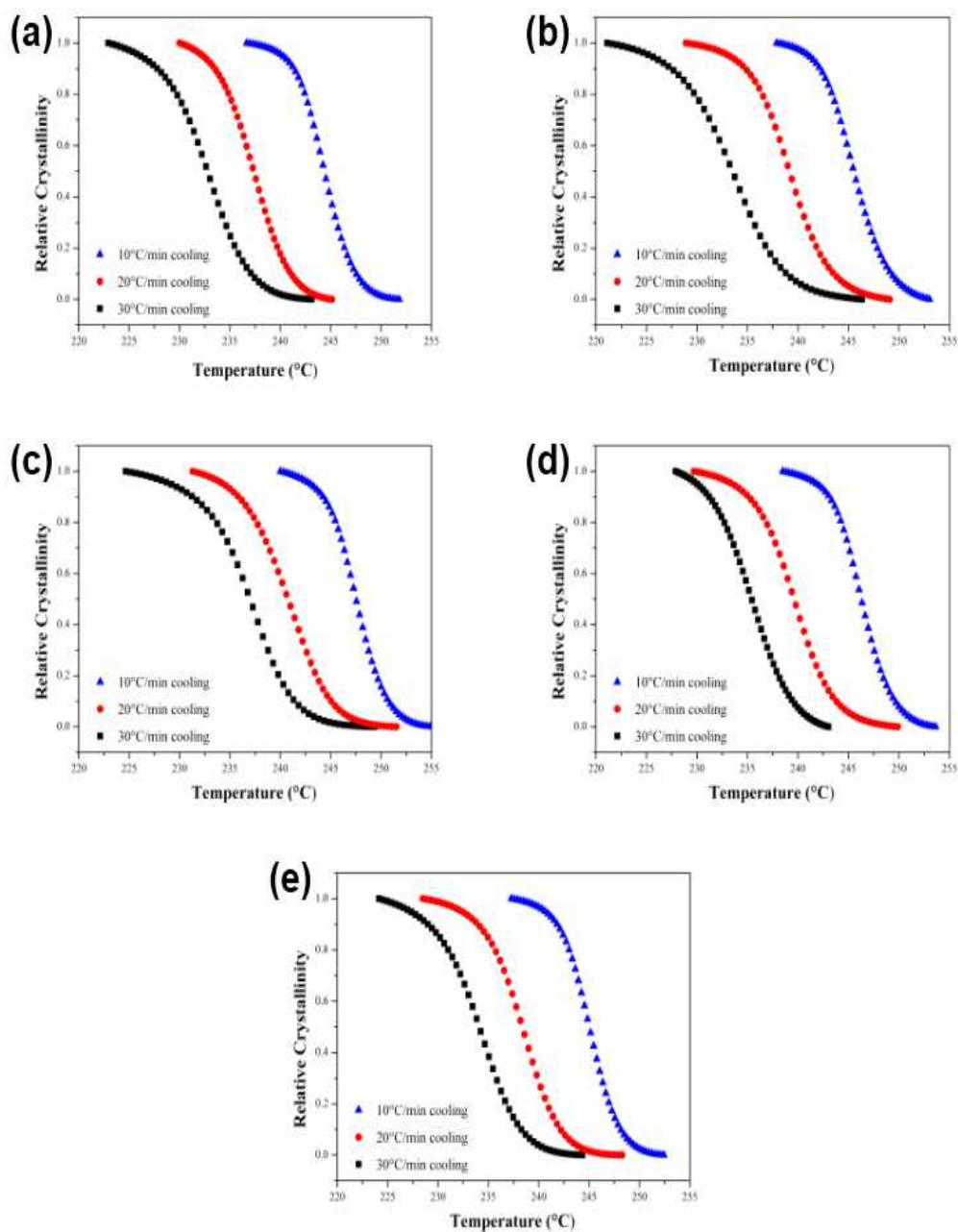


Figure 17. Plots of relative crystallinity versus temperature of the PPS/MWCNTs composites at different cooling rates. (a) Neat PPS, (b) PPSP1, (c) PPSA1, (d) PPSHP1, and (e) PPSS1.

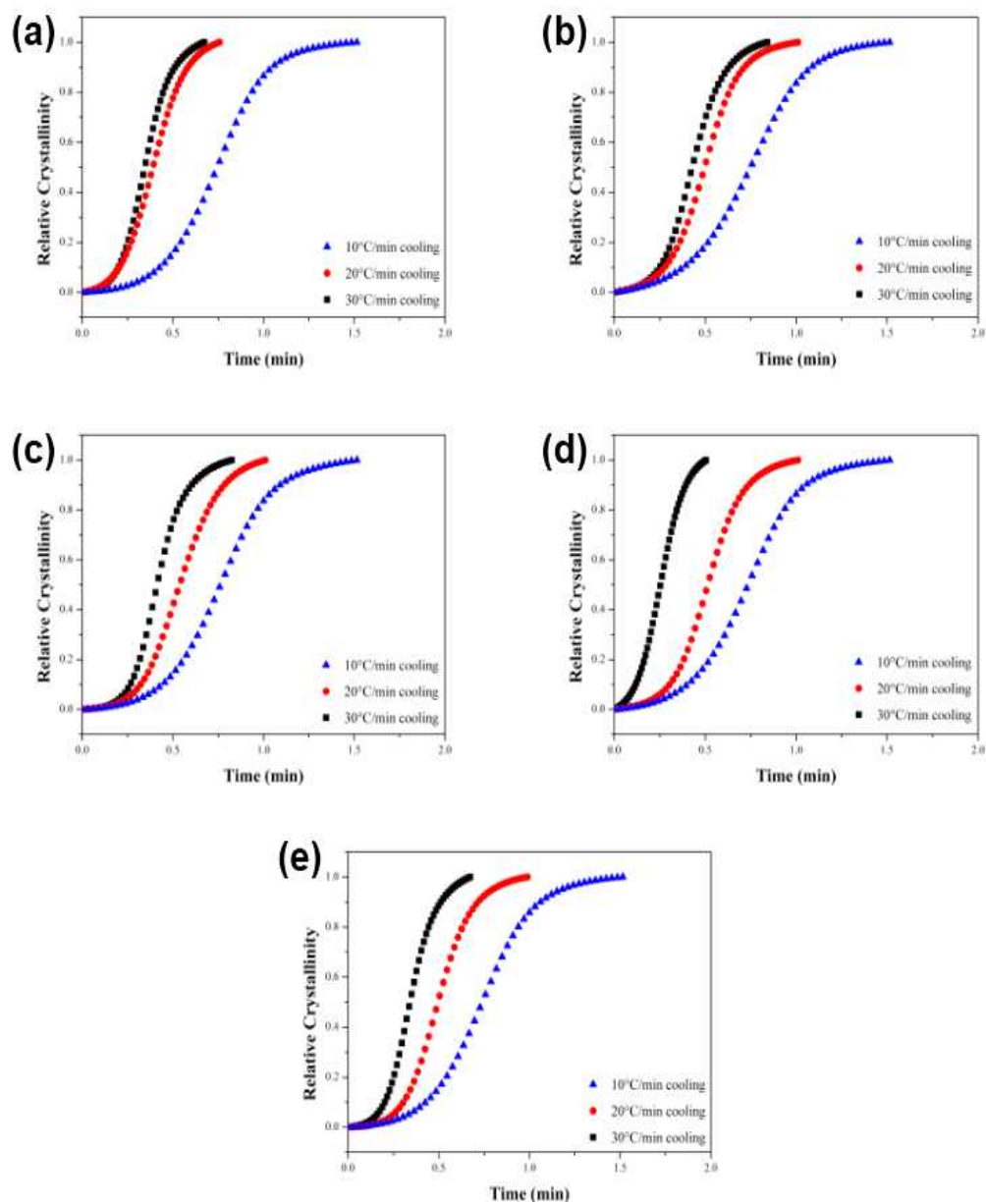


Figure 18. Plots of relative crystallinity versus time of the PPS/MWCNTs composites at different cooling rates. (a) Neat PPS, (b) PPSP1, (c) PPSP1, (d) PPSP1, and (e) PPSS1.

온도와 시간에 대해 계산된 상대 결정화도를 다양한 이론에 적용하여 비등온 결정화 거동을 분석하였다. Jeziorny는 등온 결정화 거동을 분석하는 데 사용되는 Avrami 방정식에서 냉각 속도 ν 를 이용하여 결정화 속도 상수 (Z_t)를 보정하여 비등온 결정화 거동을 분석하였다. 변형된 Avrami 방정식은 식 7과 같으며 보정된 결정화 속도 상수는 식 8에 의해 계산할 수 있다. [73].

$$\log[-\ln(1-X_t)] = \log Z_c + n \log t \quad (7)$$

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{\nu} \quad (8)$$

위 식에서 n 은 결정 성장 메커니즘을 의미하는 Avrami 상수이며, Z_t 는 시간에 따른 결정화 속도 상수를 의미한다. Avrami 상수는 식 9과 같이 두 가지 의미로 해석할 수 있다 .

$$n = n_d + n_n \quad (9)$$

위 식에서 n_d 는 결정이 성장하는 차원을 나타내며, 1차원, 2차원 및 3차원에 따라 1, 2 및 3 값을 각각 가진다. 하지만, 고분자의 경우 axialite와 spherulite 형태로 결정의 성장이 일어나기 때문에 오직 2와 3의 값을 가진다. n_n 은 결정핵 생성의 시간 의존도에 따라 0과 1로 표현되며, 0의 값에 가까울수록, 즉각적으로 결정핵이 생성되며, 1의 값에 가까울수록 간헐적으로 결정핵이 생성된다 [74].

Avrami 상수와 보정된 결정화 속도 상수 (Z_c)는 상대 결정화도와 시간을 플로팅 (plot)하여 기울기와 절편의 값을 통해 각각 Avrami 상수 및 결정화 속도 상수(Z_t)를 계산할 수 있으며 계산된 결정화 속도 상수를 냉각 속도로 보정된 결정화 속도 상수를 얻을 수 있다. 위에서 계산한 시간에 대한 상대 결정화도와 시간으로 나타낸 그래프는 Figure 19에 나타나있으며, Avrami 상수와 보정된 결정화 속도 상수의 값을 Table 9에 나타내었다. 폴리페닐렌설파이드의 결정화 메커니즘은 탄소나노튜브 도입에도 크게 변하지 않는 것을 확인할 수 있으며, 냉각 속도 ν 가 증가할수록 결정화 속도 상수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Ozawa는 일정 냉각속도 조건에서 Avrami 식을 수정하여 비등온 결정화 거동을 해석하였다. Ozawa 방정식은 비등온 결정화 과정이 수 많은 극소의 등온 단계로 이루어져있다고 가정하여, 식 10과 같이 온도에 대한 상대 결정화도를 일정한 냉각속도에 대한 함수로 나타내었다 [71, 75-77].

$$\log [-\ln (1-X_T)]=\log K(T)-m \log \nu \quad (10)$$

$K(T)$ 는 온도와 관련된 반응 속도 매개 변수를 나타내며, m 은 또한 핵 생성 및 결정 성장 메커니즘과 관련된 Ozawa 상수를 의미한다. 그러나 Ozawa 방정식은 결정의 다양한 물리적 상태를 시간과 냉각 속도에 대해 전혀 고려하지 않기 때문에 다양한 고분자 복합재료의 비등온 결정화 거동을 분석하는 데는 적합하지 않다는 연구가 많이 보고 되어있다 [71, 72, 76].

따라서 이를 보완하기 위해 Liu는 Avrami 방정식을 Ozawa 방정식과 결합하여 시간에 따른 비등온 결정화 거동과 특정 상대 결정화도에서의 냉각 속도를 분석할 수 있는 새로운 식인 Avrami-Ozawa 결합된 방정식을 식 11과 같이 고안해내었다 [78].

$$\log \nu = \log F(T) - \alpha \log t \quad (11)$$

α 는 Avrami 상수와 Ozawa 상수의 비(n/m)를 의미하며, $F(T)$ 는 $[K(T)/Z_t]^{1/m}$ 로부터 계산된 특정 상대 결정화도에서의 결정화 속도를 나타내는 상수로, $F(T)$ 값이 작을수록 결정화가 빠르게 일어나게 된다. 냉각 속도와 시간에 대해 플로팅한 그래프와 그래프를 통해 계산할 수 있는 $F(T)$ 및 α 값을 각각 Figure 20과 Table 10에 나타내었다. PPSP1은 Neat PPS의 값에 비해 낮은 $F(T)$ 값을 가지는데, 이는 탄소나노튜브 고유의 핵 생성 효과 (Nucleation effect)에 의해 용융된 폴리페닐렌설파이드 결정의 불균일 결정화 속도가 증가하였기 때문이다 [79]. 하지만, 공유관능화 된 탄소나노튜브를 포함하는 복합재료 (PPSA1, PPSP1 및 PPSS1)의 경우, PPSP1에 비해 관능기 도입에 따른 탄소나노튜브의 sp^2 혼성 구조의 파괴로 인한 핵 생성 위치 (Nucleation site) 감소 때문에 폴리페닐렌설파이드 결정의 불균일 결정화 속도가 다소 감소하였기에, 보다 높은 $F(T)$ 값을 확인할 수 있었다.

또한, 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 활성화 에너지를 식 12와 같이 나타나있는 Kissinger 방법을 통해 각 냉각 속도에서의 결정화 온도를 이용하여 계산함으로써 비등온 결정화 거동을 추가적으로 분석을 하였다 [80].

$$\frac{d[\ln(\frac{\nu}{T_c^2})]}{d(\frac{1}{T_c})} = -\frac{E_c}{R} \quad (12)$$

R 은 기체 상수를 의미하며, $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 의 값을 가진다. 따라서, Kissinger 방법을 이용해 플로팅을 한 후, 얻어진 기울기 값에 기체 상수를 곱함으로써 활성화 에너지를 계산할 수 있다. 플로팅 된 그래프와 얻어진 활성화 에너지의 값은 각각 Figure 21과 Table 11에 나타내었다. PPSP1에 비해 공유관능화 된 탄소나노튜브를 포함하는 복합재료 (PPSA1, PPSHP1 및 PPSS1)의 경우 Neat PPS 보다 훨씬 큰 활성화 에너지를 가지는 데, 이는 위에서 언급했던 대로 탄소나노튜브 표면에 관능기 도입에 따른 sp^2 혼성 구조 파괴로 인한 핵 생성 위치의 감소로 인해 결정화를 하기 위해서는 더 많은 에너지가 필요하게 된다.

정리하면, 탄소나노튜브의 공유관능화는 관능기 도입에 의한 sp^2 혼성 구조의 파괴로 인해 폴리페닐렌설파이드 결정핵이 생성될 수 있는 위치가 감소하였기 때문에, 결정화 속도도 감소하게 되며, 결정핵을 이루기 위한 활성화 에너지도 증가함을 확인할 수 있었다.

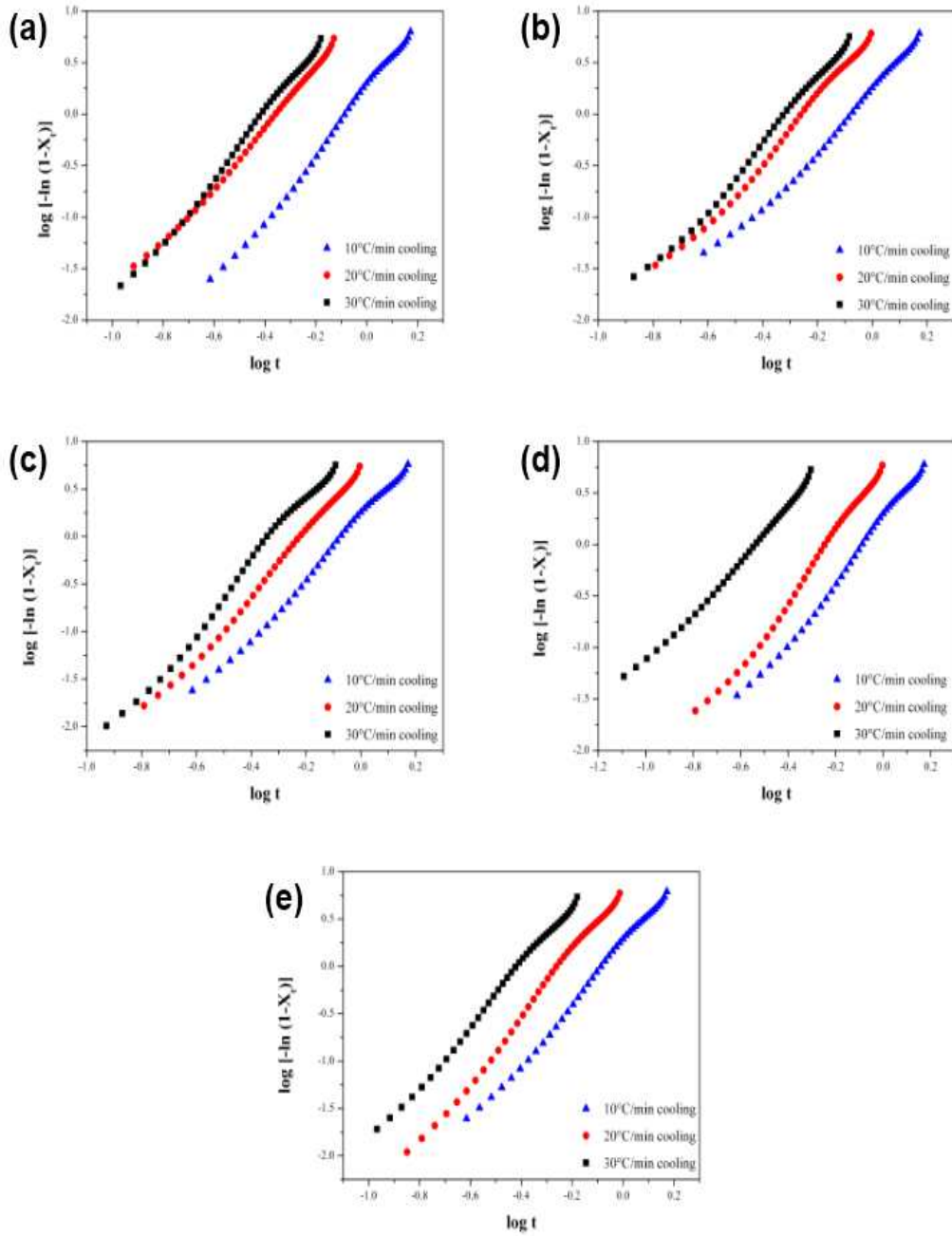


Figure 19. Avrami plots of $\ln[-\ln(1-X_t)]$ vs $\ln t$ for non-isothermal crystallization of the PPS/MWCNTs composites. (a) Neat PPS, (b) PPSP1, (c) PPSA1, (d) PPSHP1, and (e) PPSS1.

Table 9. Non-isothermal kinetic parameters of the PPS/MWCNTs composites at different cooling rates using Modified Avrami equation.

Cooling rate (°C/min)	Neat PPS		PPSP1		PPSA1		PPSHP1		PPSS1	
	n	Z _c	n	Z _c	n	Z _c	n	Z _c	n	Z _c
10	3.19	1.06	2.84	1.06	3.16	1.05	3.00	1.06	3.17	1.06
20	2.87	1.13	3.03	1.09	3.31	1.09	3.20	1.10	3.39	1.10
30	3.14	1.10	3.11	1.08	3.46	1.09	2.57	1.11	3.19	1.10

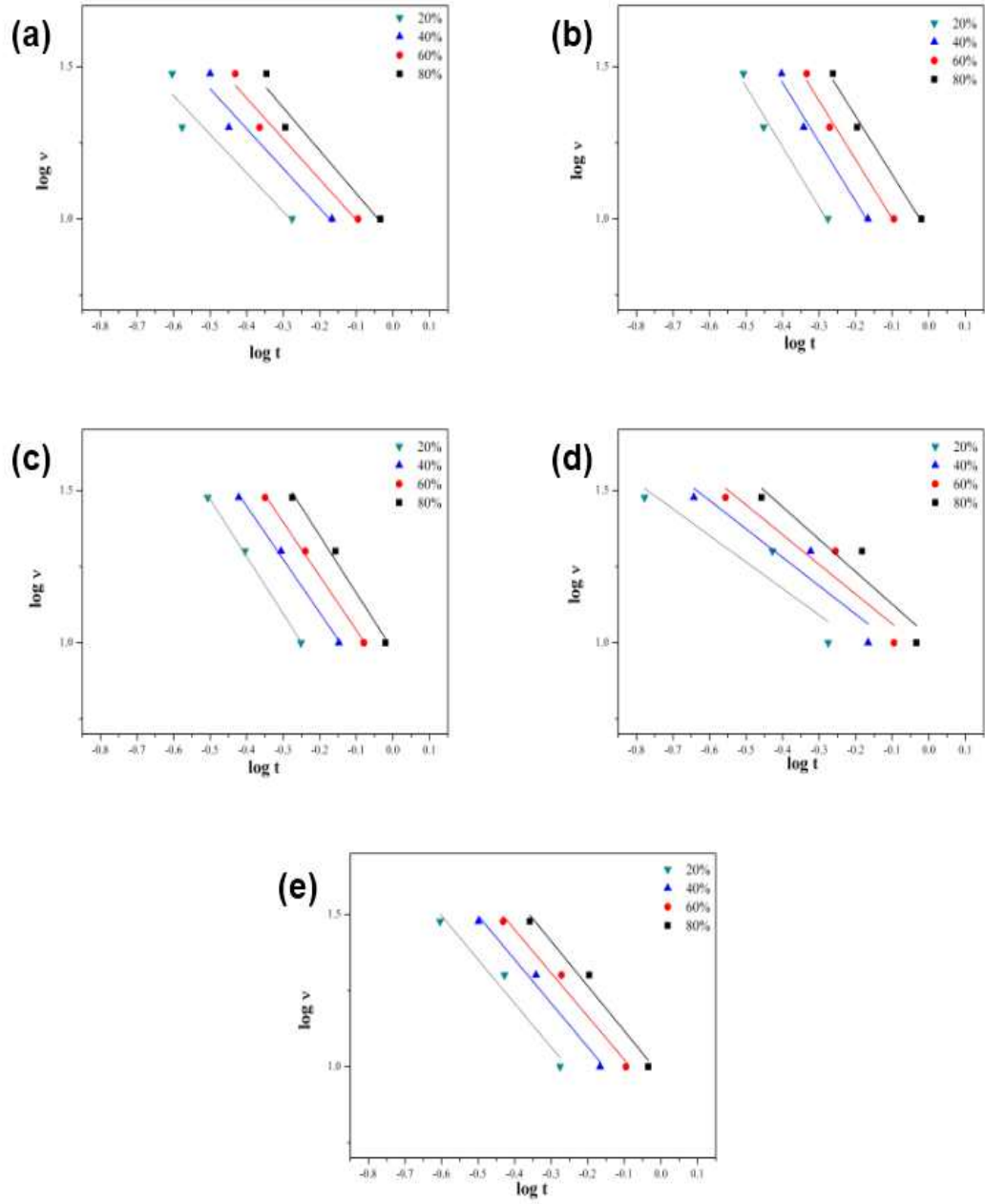


Figure 20. Plots of $\log \nu$ versus $\log t$ of the PPS/MWCNTs composites at different relative crystallinity. (a) Neat PPS, (b) PPSP1, (c) PPSA1, (d) PPSHP1, and (e) PPSS1.

Table 10. Non-isothermal kinetic parameters of the PPS/MWCNTs composites at different relative crystallinity using Avrami-Ozawa combined equation.

Relative Crystallinity (%)	Neat PPS		PPSP1		PPSA1		PPSHP1		PPSS1	
	α	$F(T)$	α	$F(T)$	α	$F(T)$	α	$F(T)$	α	$F(T)$
20	1.27	4.41	1.98	2.78	1.88	3.40	0.87	6.75	1.44	4.28
40	1.31	5.93	1.95	4.64	1.75	5.60	0.93	8.06	1.44	5.98
60	1.33	7.29	1.94	6.41	1.77	7.31	0.98	9.20	1.42	7.59
80	1.41	8.76	1.92	8.97	1.88	9.45	1.07	10.47	1.47	9.34

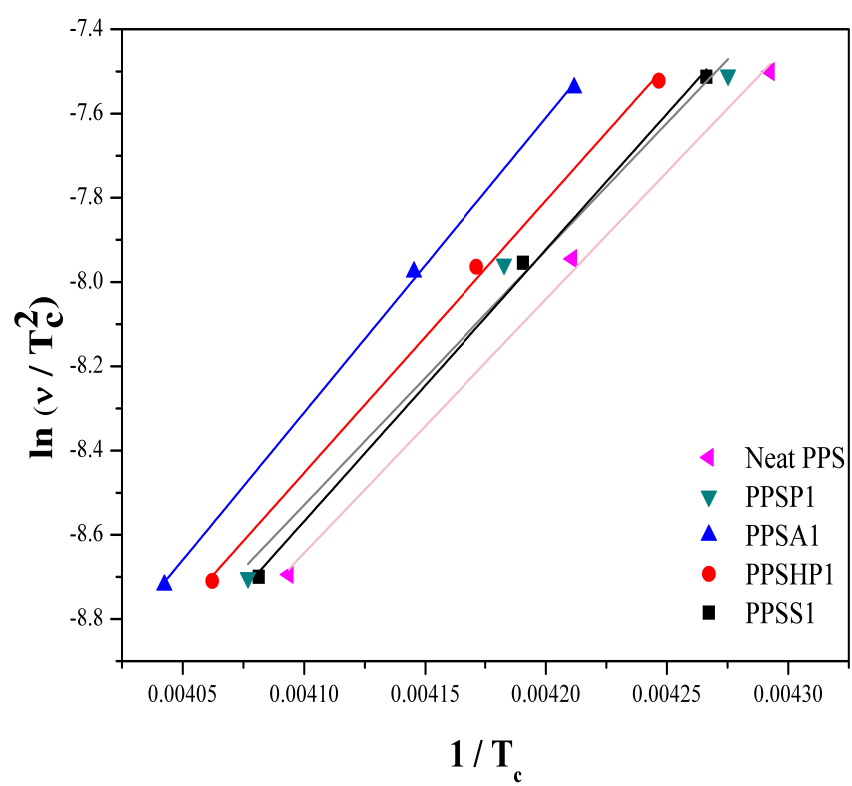


Figure 21. Kissinger plots of $\ln(\nu/T_c^2)$ versus $1/T_c$ of the PPS/MWCNTs composites.

Table 11. The activation energy of non-isothermal crystallization of the PPS/MWCNTs composites.

Sample	Neat PPS	PPSP1	PPSA1	PPSHP1	PPSS1
E_c (kJ/mol)	50.13	50.24	58.19	53.73	53.60

4.3 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅이 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열적 특성에 미치는 영향

4.3.1 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅 반응

앞에서 보았던 바와 같이 가장 높은 열적 특성을 나타내는 과산화수소 처리한 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅을 통해 복합재료의 열적 특성을 보다 높이하고자 하였다. 과산화수소 처리된 탄소나노튜브와 그래프팅 반응을 시키기 위해 질화알루미늄 표면에 실란커플링제를 이용하여 관능기를 부여해주었다. 실란커플링제가 질화알루미늄 표면에 잘 도입되었는지 확인하기 위해 FT-IR을 이용하여 아무 처리하지 않은 질화알루미늄과 실란커플링제 처리된 질화알루미늄의 스펙트럼을 Figure 22와 같이 확인하였다. 질화알루미늄의 경우 Al-N 결합의 stretching 및 bending에 의해 720cm^{-1} 부근에서 넓은 피크가 나타나는 반면, 실란커플링제로 처리된 질화알루미늄의 경우, 실란커플링제에 존재하는 메틸기의 stretching 및 bending에 의해 나타나는 2977cm^{-1} 및 2894cm^{-1} 와 Si-O stretching에 의해 1067cm^{-1} 에서 나타나는 피크를 통해 질화알루미늄 표면에 실란커플링제가 잘 도입되었음을 확인하였다 [81].

또한, 질화알루미늄 표면에 도입된 실란커플링제의 구조와 정량 분석을 XPS 분석을 통해 실시하였다. 질화알루미늄과 실란커플링제 처리된 질화알루미늄의 XPS 스펙트럼 및 정량 분석 결과를 각각 Figure 23과 Table 12에 나타내었다. 아무 처리하지 않은 질화알루미늄의 경우, Figure 23.(a)와 같이 Si_{2p} 오비탈에서 아무런 피크를 관찰할 수 없었던

반면, 실란커플링제로 처리된 질화알루미늄의 경우 Figure 23.(b)와 같이 101.6eV에서 -Si-O-N- 결합에 의해 Si_{2p} 오비탈의 단일 피크와 Figure 23.(c)와 같이 N_{1s} 오비탈의 피크로 396.7eV에서 나타나는 -N-Al 결합의 피크와 더불어 399.2eV에서 나타나는 -N-O-Si- 결합에 의해 나타나는 피크를 통해 질화알루미늄 표면에 실란커플링제가 도입되었음을 확인하였으며, 원소의 정량 분석 결과 약 4.6at%의 실란커플링제가 도입되었음을 확인하였다 [82, 83].

위와 같이 실란커플링제 처리한 질화알루미늄을 THF 극성 용매에서 과산화수소 처리한 탄소나노튜브와 그래프팅 반응을 진행하였다. 실제 그래프팅 반응이 잘 이루어졌는지 확인하기 위해 UV-Vis를 이용하여 에탄올에서의 시간에 따른 투과율 변화를 Figure 24와 같이 관찰하였다. 실란커플링제 처리한 질화알루미늄의 경우 에탄올 상에서 아무 처리하지 않은 질화알루미늄과 같이 쉽게 침전되는 것을 확인하였으며, 아무 처리하지 않은 질화알루미늄과 과산화수소 처리한 탄소나노튜브를 혼합한 경우와 실란커플링제 처리한 질화알루미늄과 과산화수소 처리한 탄소나노튜브가 그래프팅 된 경우를 비교했을 때, 그래프팅을 시킨 경우 에탄올 상에서의 투과도의 추가적인 감소를 확인함으로써, 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅 반응이 잘 이루어졌음을 확인하였다. 또한, FE-SEM을 통해 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간의 그래프팅 반응에 따른 형태학적 변화를 관찰하였다. Figure 25는무 처리하지 않은 질화알루미늄 입자의 FE-SEM 이미지이며, Figure 26은 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅 반응 후의 FE-SEM 이미지로, 탄소나노튜브 표면에 도입된 질화알루미늄 입자를 통해 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅 반응이 잘 이루어졌음을 추가적으로 확인하였다.

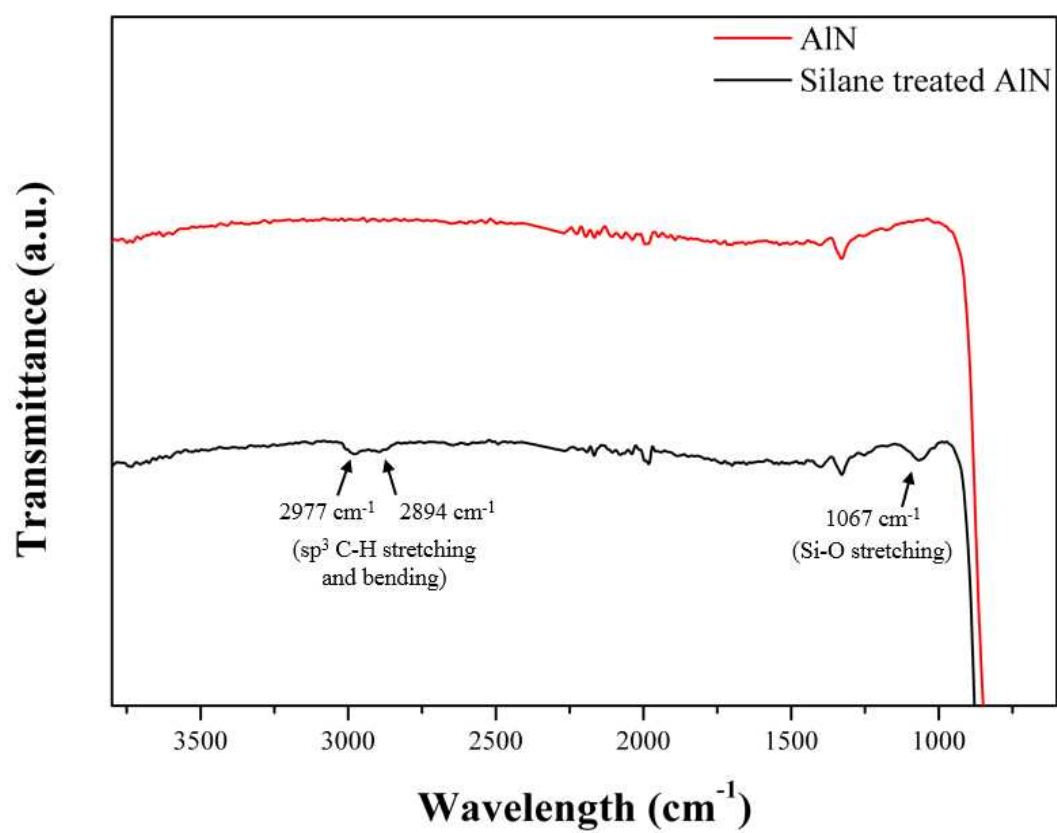


Figure 22. FT-IR spectra of AlN and silane treated AlN.

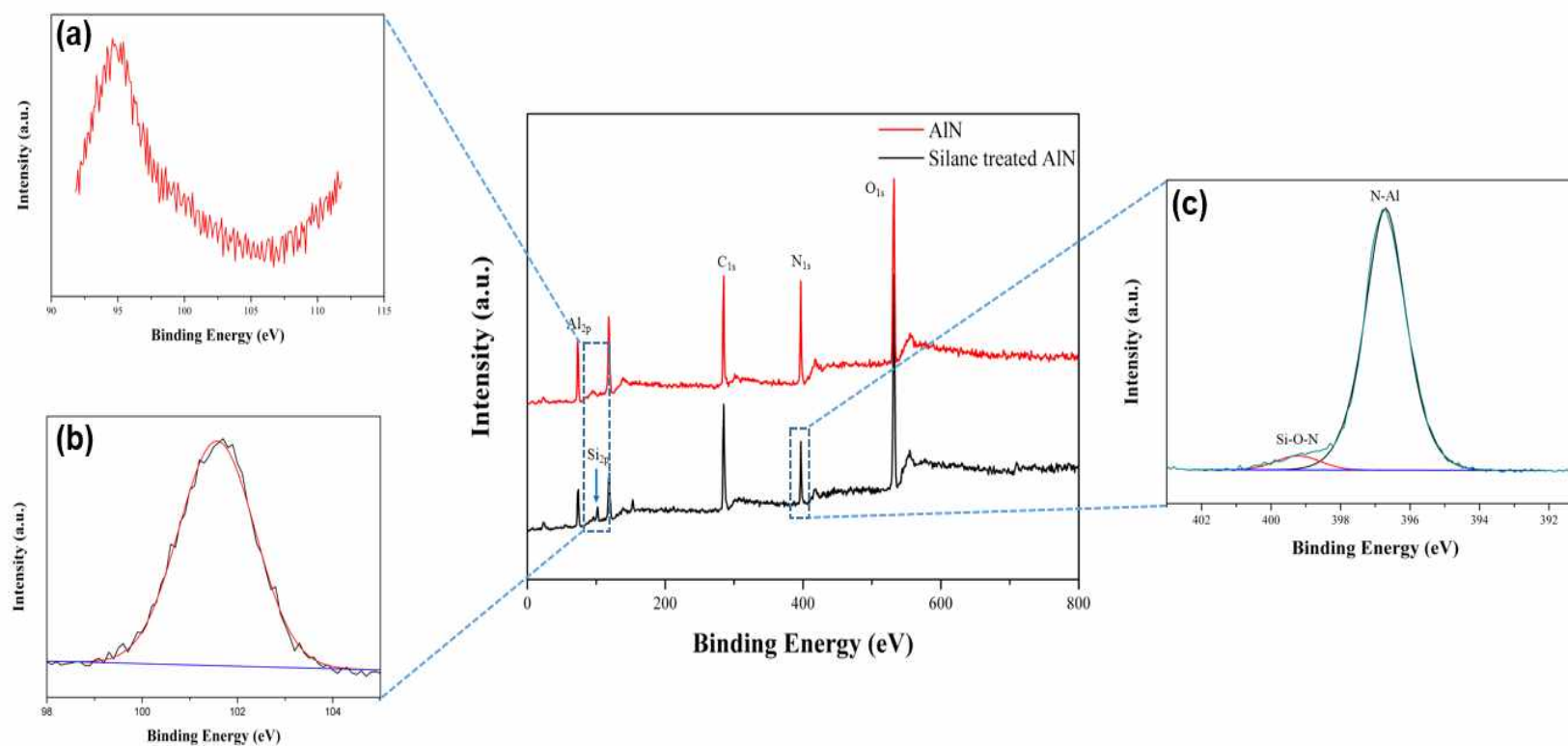


Figure 23. XPS spectra of AlN and silane treated AlN. (a) Si_{2p} peak of AlN, (b) Si_{2p} peak of silane treated AlN, and (c) N_{1s} peak of silane treated AlN.

Table 12. Relative percentages of elemental composition of AlN and silane treated AlN.

Sample	Elemental composition (at%)				
	Al	N	C	O	Si
AlN	30.8	15.2	28.5	25.5	-
Silane treated AlN	20.7	9.2	35.2	30.3	4.6

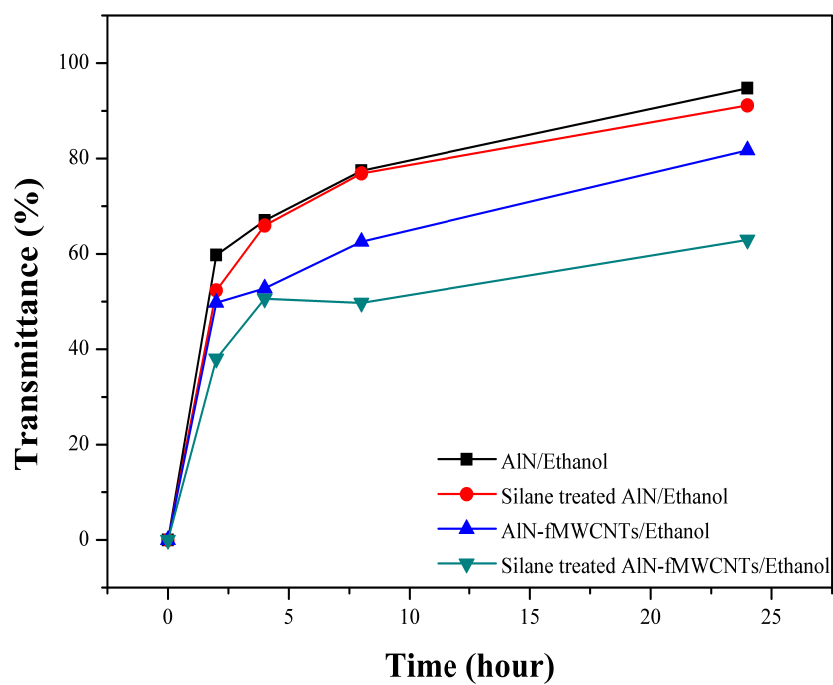


Figure 24. UV-Visible transmittances of MWCNTs/AlN fillers in ethanol depending on the time.

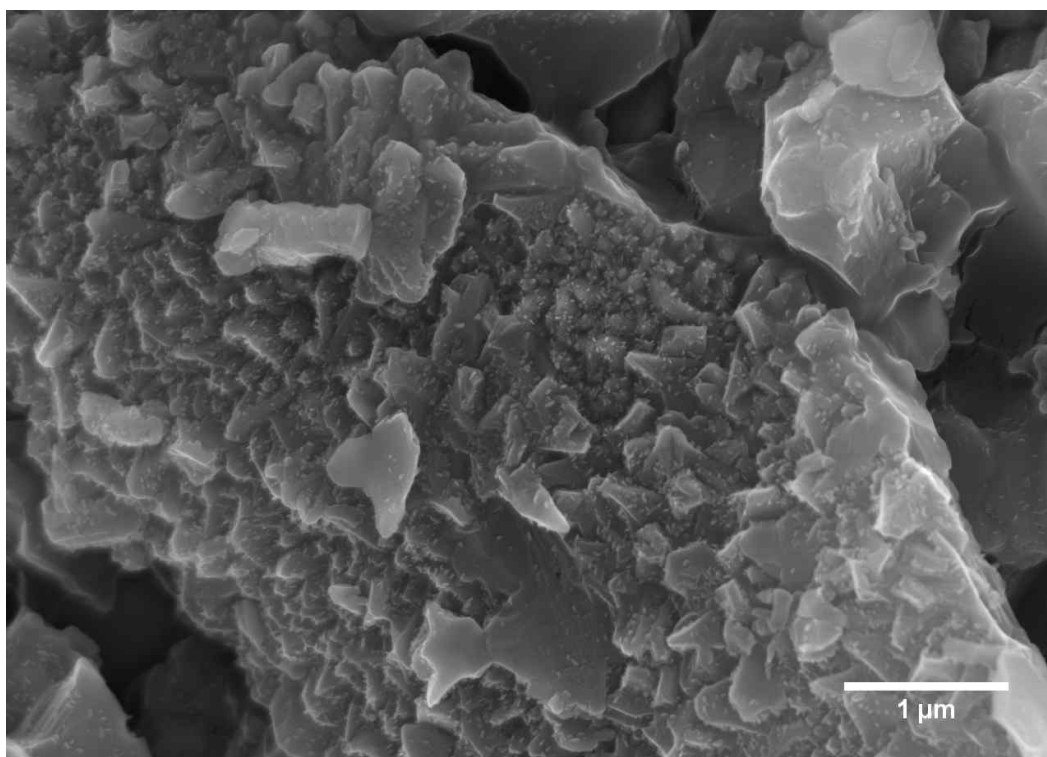


Figure 25. FE-SEM image of AlN particles.

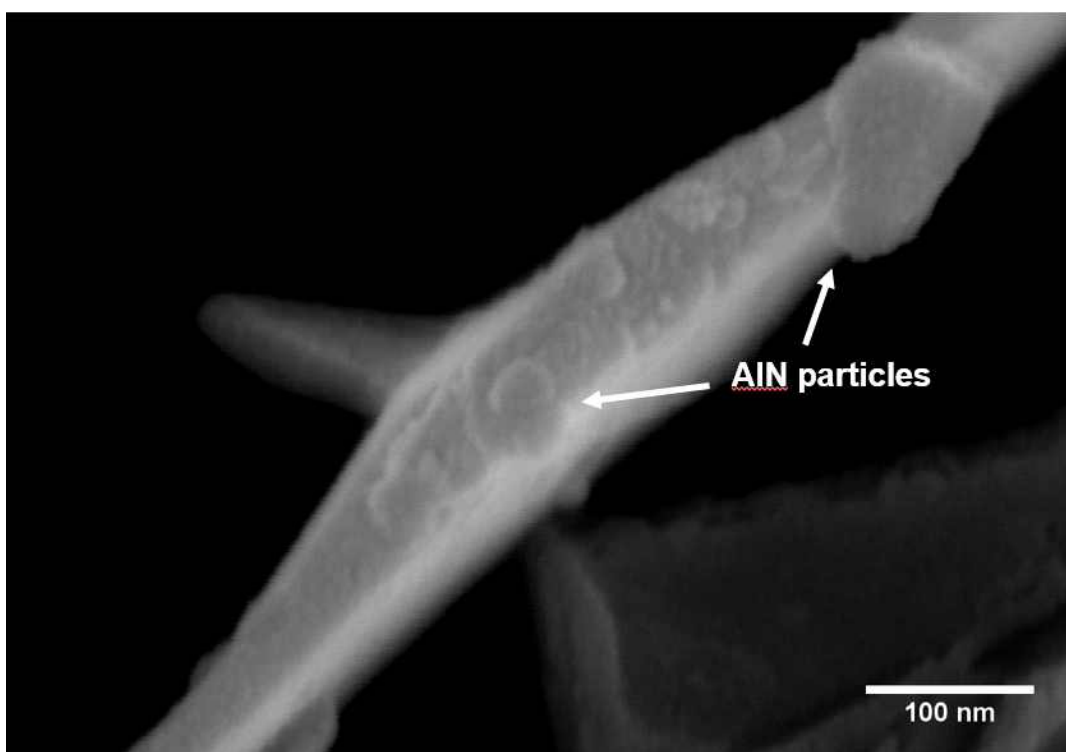


Figure 26. FE-SEM image of silane treated AlN-fMWCNTs.

4.3.2 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브/질화알루미늄 복합재료의 열적 특성

탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅에 따른 폴리페닐렌설파이드 매트릭스에서의 분산도를 확인하기 위해 FE-SEM을 이용하여 파단면을 Figure 27과 같이 관찰하였다. 질화알루미늄은 각 입자들 사이 쉽게 구형 (Spheroid) 형태로 응집이 일어난다고 알려져 있으며 Figure 27.(a)에서 확인할 수 있듯이 PPSHP1AlN20 파단면의 경우, 흰색 원과 같이 질화알루미늄 입자의 응집된 형태가 많이 관찰되었다 [42]. 반면, Figure 27.(b)에 나타나있는 PPSHP1sAlN20의 파단면의 경우, 탄소나노튜브와의 그래프팅 반응에 의해 질화알루미늄 입자 간 응집된 형태 없이 분산이 고르게 이루어진 것을 확인하였다.

앞에서 언급했던 대로, 고분자 복합재료의 열전도도는 원자 간 상호작용에 의해 포논이 재료 내에서 발생하는 격자 진동을 전파시킴으로써 발생하기 때문에, 포논을 쉽게 이동시키려면 열전달 경로가 중요하다. 따라서, 탄소나노튜브와 질화알루미늄을 그래프팅 시켰을 때, 실제로 그래프팅에 따른 열전달 경로 형성이 고분자 복합재료의 열전도도의 향상에 기여하는지 확인하고자 하였다. 탄소나노튜브와 질화알루미늄의 그래프팅에 따른 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열전도도 값은 Figure 28과 같다. 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브/질화알루미늄 복합재료의 열전도도는 그래프팅에 상관없이 질화알루미늄 함량에 비례하여 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 또한 PPSHP1sAlN의 경우 PPSHP1AlN보다 높은 값을 가지는 것을 확인함으로써, 탄소나노튜브와 질화알루미늄의 그래프팅이 폴리페닐렌설파이드 매트릭스에서 FE-SEM에서 확인할 수 있

듯이 고르게 분산되면서 열전달 경로를 형성하였고, 때문에 포논이 쉽게 이동한 것이 높은 열전도도에 기여했음을 확인하였다 [84].

폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브/질화알루미늄 복합재료의 열적 안정성을 비교하기 위해 TGA 분석을 실시한 결과를 Figure 29에 나타내었다. 마찬가지로, 복합재료의 열적 안정성을 비교하는 값으로 위와 마찬가지로 열 저항 계수 (Heat-resistance index)를 이용하였으며, 계산한 값을 Table 13에 나타내었다. 과산화수소 처리한 탄소나노튜브를 포함하는 복합재료에 비해 질화알루미늄을 추가적으로 도입하게 되면 그래프팅에 상관없이 질화알루미늄 자체 특성에 의해 열적 안정성이 증가하는 것을 확인하였다. 하지만, PPSHP1AlN의 경우, 질화알루미늄 함량이 증가할수록 열 저항 계수가 증가하는 반면, PPSHP1sAlN의 경우, 과산화수소 처리에 의해 탄소나노튜브 표면에 도입된 관능기와 질화알루미늄 표면에 도입된 실란커플링제 사이 결합이 400~500°C 사이에서 분해되기 때문에 열 저항 계수가 그래프팅 하지 않은 복합재료에 비해 감소한 것을 확인하였다.

DSC 분석을 통해 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅에 따른 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 결정화온도 (T_c), 녹는점 (T_m) 및 결정화도 (χ_c)의 변화를 관찰하였다. Figure 30.(a)와 (b)는 각각 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 용융곡선과 냉각곡선이다. 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료의 특징적인 값은 Table 14에 나타내었다. 질화알루미늄의 함량이 증가할수록 질화알루미늄의 뛰어난 열적 특성에 의해서 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 결정화온도 및 녹는점 모두 향상되며, 그래프팅 시킨 경우 분산도 향상에 의해 결정화온도 및 녹

는점이 보다 향상된 것을 확인할 수 있었다. 결정화도 또한 질화알루미늄 도입에 의해 증가하지만 탄소나노튜브와 그래프팅 시킨 경우, 질화알루미늄의 분산도가 향상되었기 때문에 결정화도가 증가되었음을 확인하였다 [85].

이를 토대로, 실제 보강재로 첨가한 탄소나노튜브와 질화알루미늄이 그래프팅에 따라 폴리페닐렌설파이드 매트릭스 위에서 어떠한 형태로 존재하는지 Figure 31과 같이 도식화를 실시하였다. PPSHP1의 경우, 과산화수소 처리에 의해 도입된 관능기에 의해 탄소나노튜브의 분산도가 향상되었기 때문에 Figure 31.(a)과 같이 나타내었다. PPSHP1AlN의 경우, FE-SEM 이미지에서 확인할 수 있듯이 질화알루미늄 입자 간 응집된 형태가 많이 관찰되었기 때문에 Figure 31.(b)와 같이 나타낸 반면, PPSHP1sAlN의 경우, 질화알루미늄 입자 간 응집된 형태 없이 폴리페닐렌설파이드 매트릭스에서 고르게 분산되었기 때문에 Figure 31.(c)와 같이 도식화하였다.

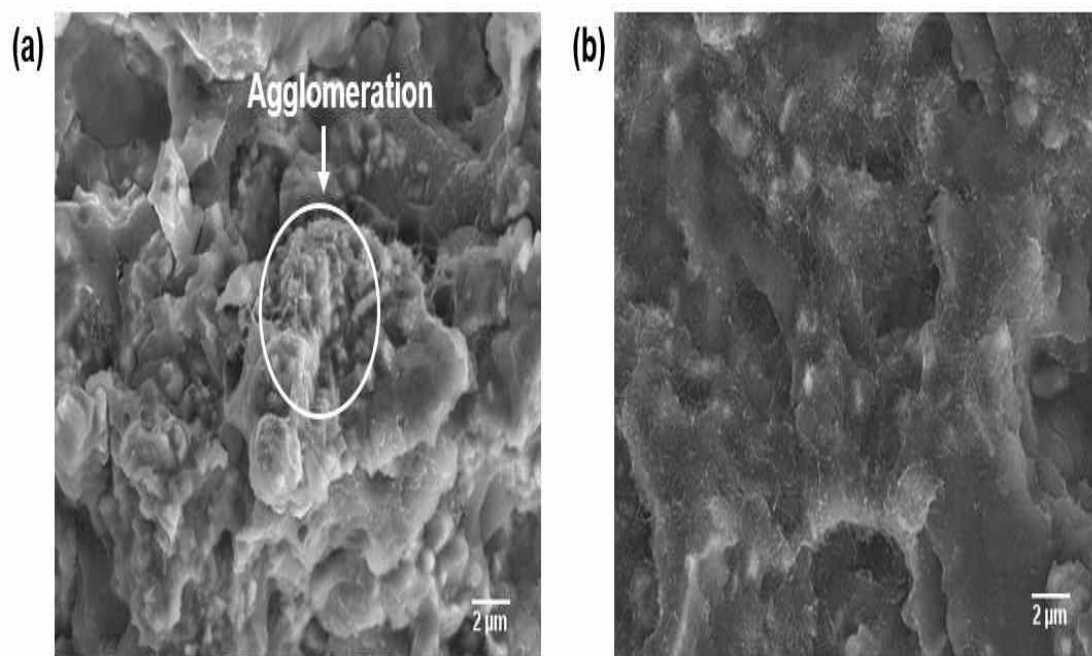


Figure 27. FE-SEM images of (a) PPSHP1AlN20, and (b) PPSHP1sAlN20.

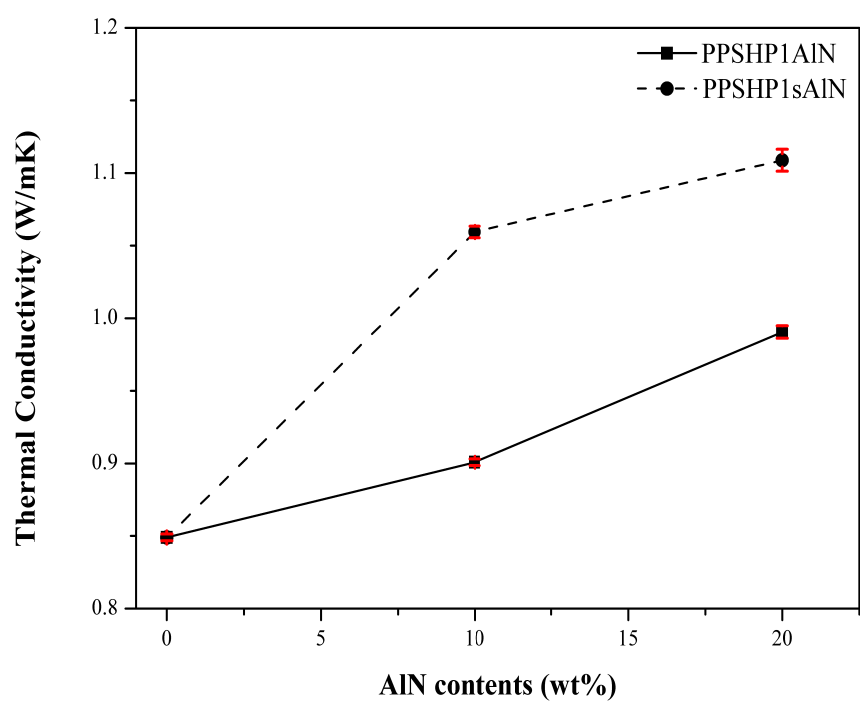


Figure 28. Thermal conductivity values of the PPS/MWCNTs/AlN composites.

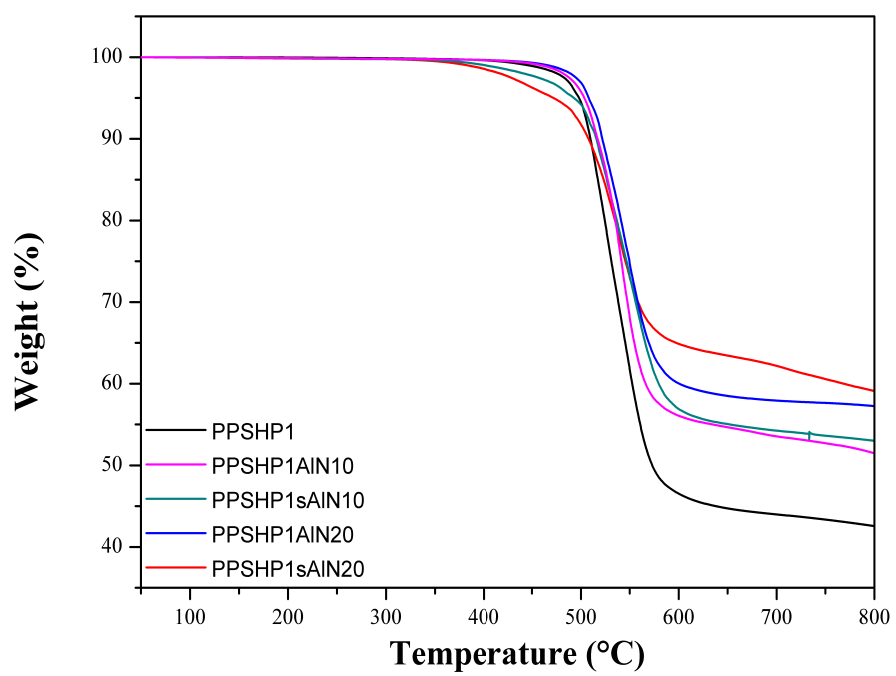


Figure 29. TGA thermogram of the PPS/MWCNTs/AlN composites.

Table 13. TGA characteristic thermal data of the PPS/MWCNTs/AlN composites.

Sample	Temperature at Weight loss (°C)		Heat-resistance index (°C)
	5 wt%	30 wt%	
PPSHP1	498.12	538.23	255.87
PPSHP1AlN10	503.53	547.58	259.68
PPSHP1AlN20	507.97	558.12	263.65
PPSHP1sAlN10	492.84	555.99	260.06
PPSHP1sAlN20	472.01	558.40	256.68

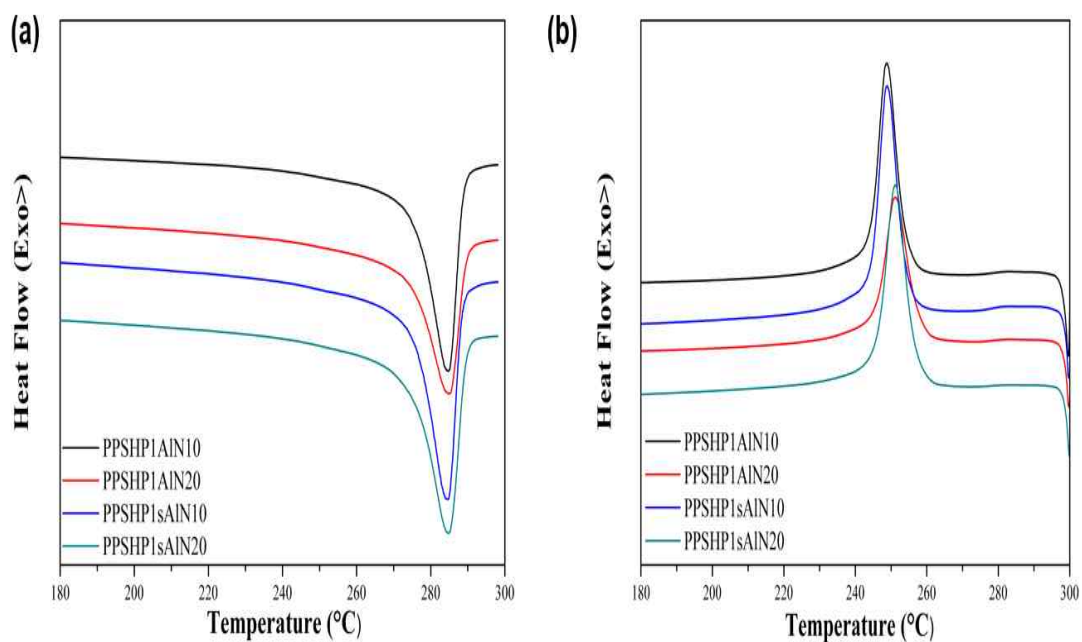


Figure 30. DSC (a) melting curve and (b) cooling curve for 10°C/min heating rate of the PPS/MWCNTs/AlN composites.

Table 14. DSC characteristic thermal data of the PPS/MWCNTs/AlN composites.

Sample	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
PPSHP1AlN10	248.77	37.69	284.65	34.21	50.25
PPSHP1AlN20	251.13	32.40	285.04	30.69	50.78
PPSHP1sAlN10	248.97	39.16	284.52	35.56	52.23
PPSHP1sAlN20	251.08	39.39	284.79	37.03	61.27

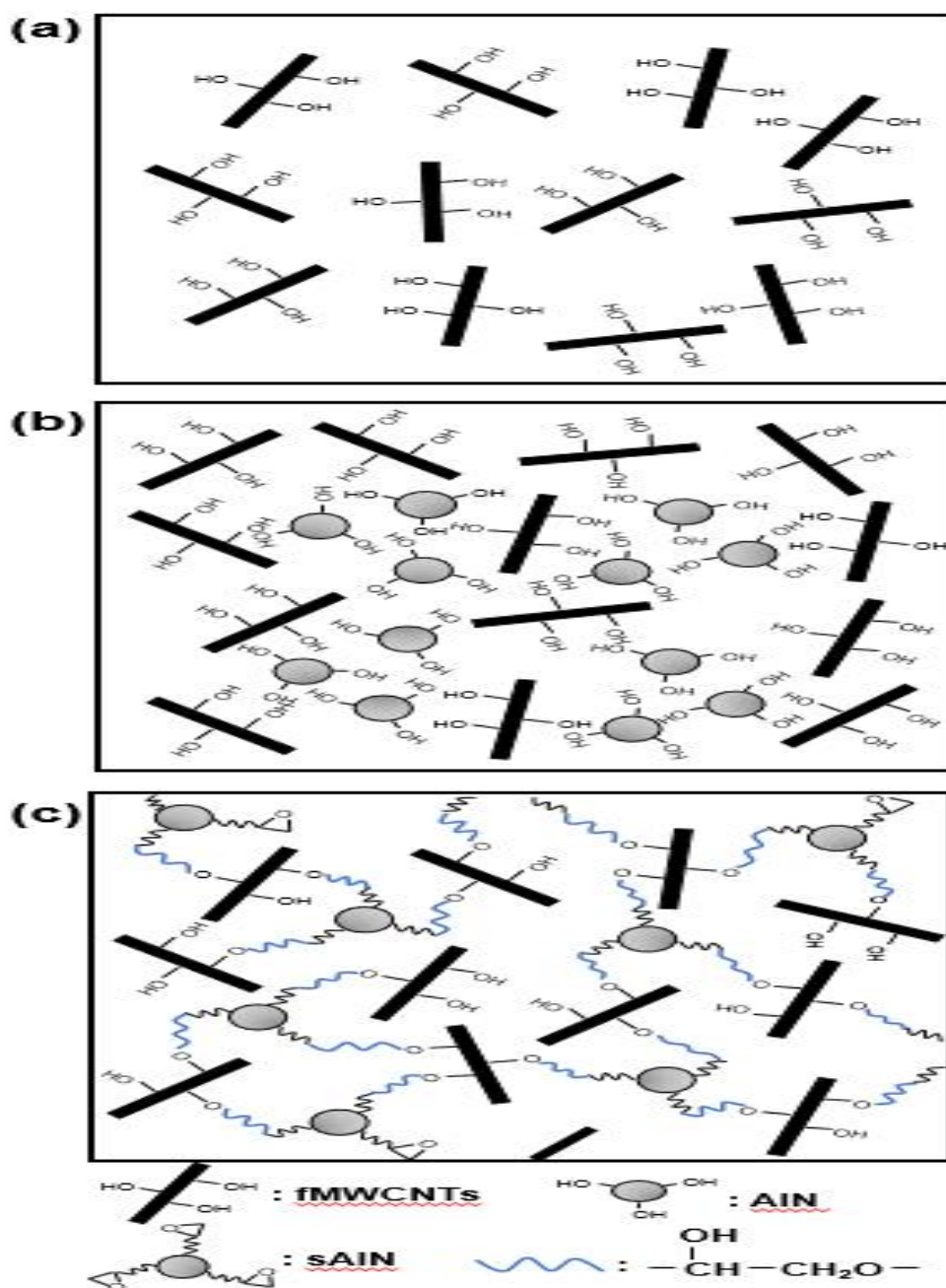


Figure 31. Scheme of the dispersion of MWCNTs/AIN fillers on the PPS matrix.

4.3.3 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브/질화알루미늄 복합재료의 비등온 결정화 거동

폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브/질화알루미늄 복합재료도 마찬가지로 실제 산업 공정에서와 유사한 조건에서 결정화 거동을 분석하기 위해 비등온 결정화 거동을 분석하였다. Figure 32는 각각 10°C/min, 20°C/min 및 30°C/min 속도로 냉각시킬 때 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브/질화알루미늄 복합재료의 비등온 냉각 곡선이며, 비등온 냉각 곡선의 결정화 피크의 면적을 앞에서 언급한 식을 이용하여 온도에 대한 함수의 상대 결정화도를 Figure 33과 같이 계산하였으며, 상대 결정화도는 앞에서 언급하였던 것과 같이 온도와 시간 사이 상관관계를 가지므로 온도에 대한 상대 결정화도를 시간에 대해 Figure 34와 같이 변환하였다.

탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅에 따른 폴리페닐렌설파이드 결정화 메커니즘의 차이를 알아보려고 하였다. 비등온 냉각 곡선의 결정화 피크로부터 계산한 상대 결정화도를 Modified Avrami 식에 적용하여 Figure 35와 같이 플로팅한 후, 기울기와 y절편에 해당되는 Avrami 상수와 결정화 속도 상수 값을 Table 15에 나타내었다. 폴리페닐렌설파이드의 결정화 메커니즘은 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅에 크게 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있으며, 냉각 속도가 증가 할수록 결정화 속도 상수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅에 따른 폴리페닐렌설파이드 결정화 속도를 비교해보려고 상대 결정화도 값을 Figure 36과 같이 Avrami-Ozawa 결합된 방정식에 적용한 뒤, 플로팅을 통해 α 와

$F(T)$ 에 해당되는 기울기와 y절편 값을 Table 16에 나타내었다. Guo에 따르면 질화알루미늄의 함량이 일정 부피 분율 이상인 경우 질화알루미늄 입자들이 응집되어 결정화 속도를 감소시킨다고 주장하였던 것과 같이 PPSHP1AlN의 경우, 질화알루미늄 함량이 증가할수록 질화알루미늄 입자가 구형으로 응집되어 폴리페닐렌설파이드 결정핵 생성이 될 수 있는 표면적이 감소되었기 때문에 불균일 결정화 속도가 감소하였다고 생각해볼 수 있다 [85]. 반면, PPSHP1sAlN의 경우, 그래프팅에 따른 보강재의 분산도 향상에도 불구하고, 질화알루미늄이 탄소나노튜브 표면에 도입되어 탄소나노튜브 표면에 폴리페닐렌설파이드 결정핵이 생성이 될 수 있는 위치가 감소되었기 때문에 그래프팅 시키지 않은 복합재료에 비해 결정화가 느리게 나타나며, 그래프팅이 많이 되어있을수록 결정화가 더욱 느리게 일어나는 것을 확인하였다.

이를 뒷받침하기 위해, 냉각 속도와 결정화 온도를 Figure 37과 같이 Kissinger 식에 적용한 후, 활성화에너지에 해당하는 기울기 값을 Table 17에 나타내어 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅에 따른 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브/질화알루미늄 복합재료의 활성화에너지를 계산하였다. PPSHP1AlN의 경우, 질화알루미늄 함량이 증가할수록 활성화에너지가 증가하는 것을 확인함으로써, 구형으로 응집되어 결정핵이 생성될 수 있는 표면적이 감소되었다는 것을 다시 확인하였다. 또한, PPSHP1sAlN의 활성화에너지가 크게 증가한 것을 확인함으로써, 탄소나노튜브 표면에 폴리페닐렌설파이드 결정핵이 생성이 될 수 있는 위치가 감소되었다는 것을 다시 확인할 수 있었다.

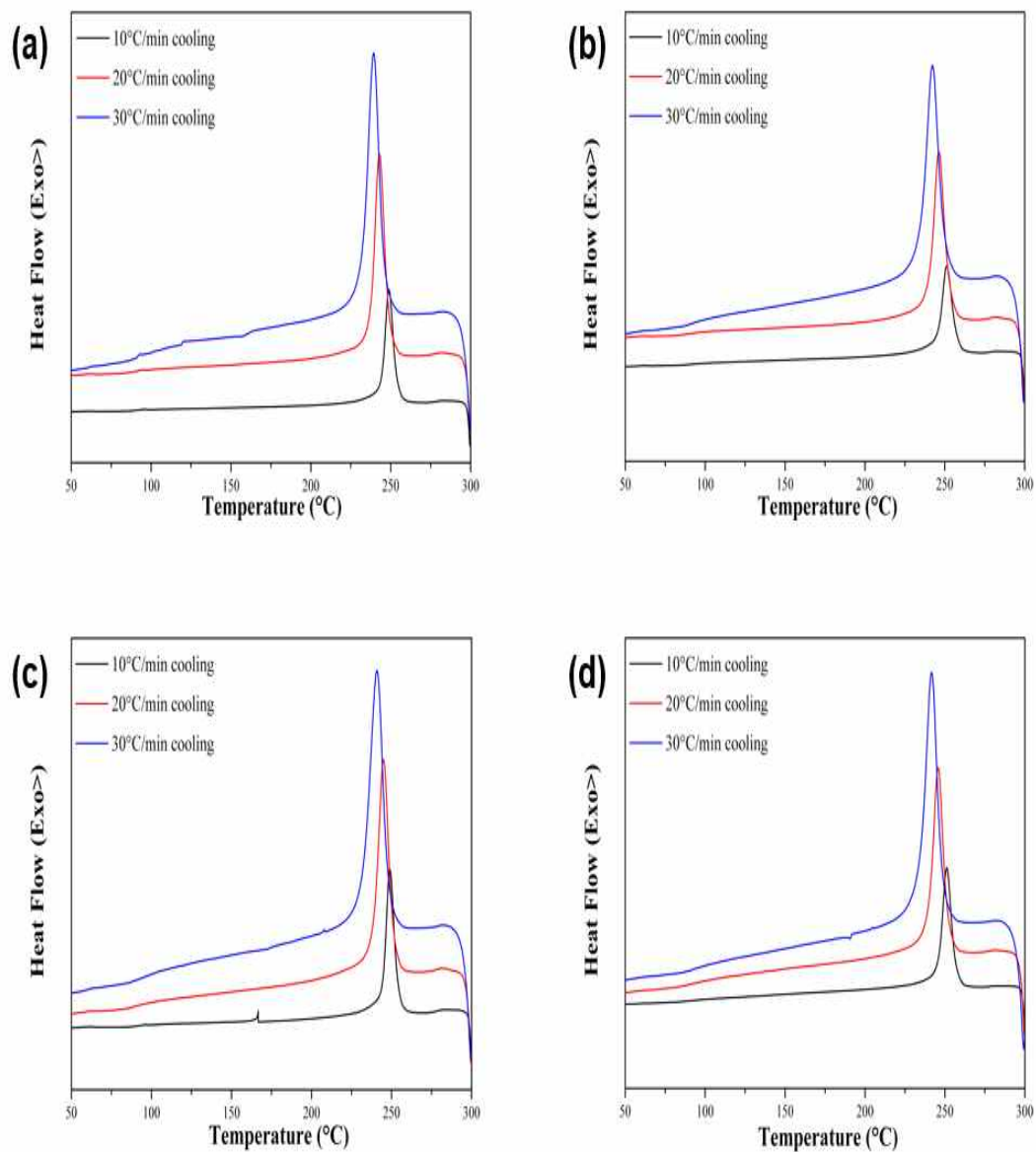


Figure 32. Non-isothermal crystallization cooling curve of the PPS/MWCNTs/AlN composites. (a) PPSHP1AlN10, (b) PPSHP1AlN20, (c) PPSHP1sAlN10, and (d) PPSHP1sAlN20.

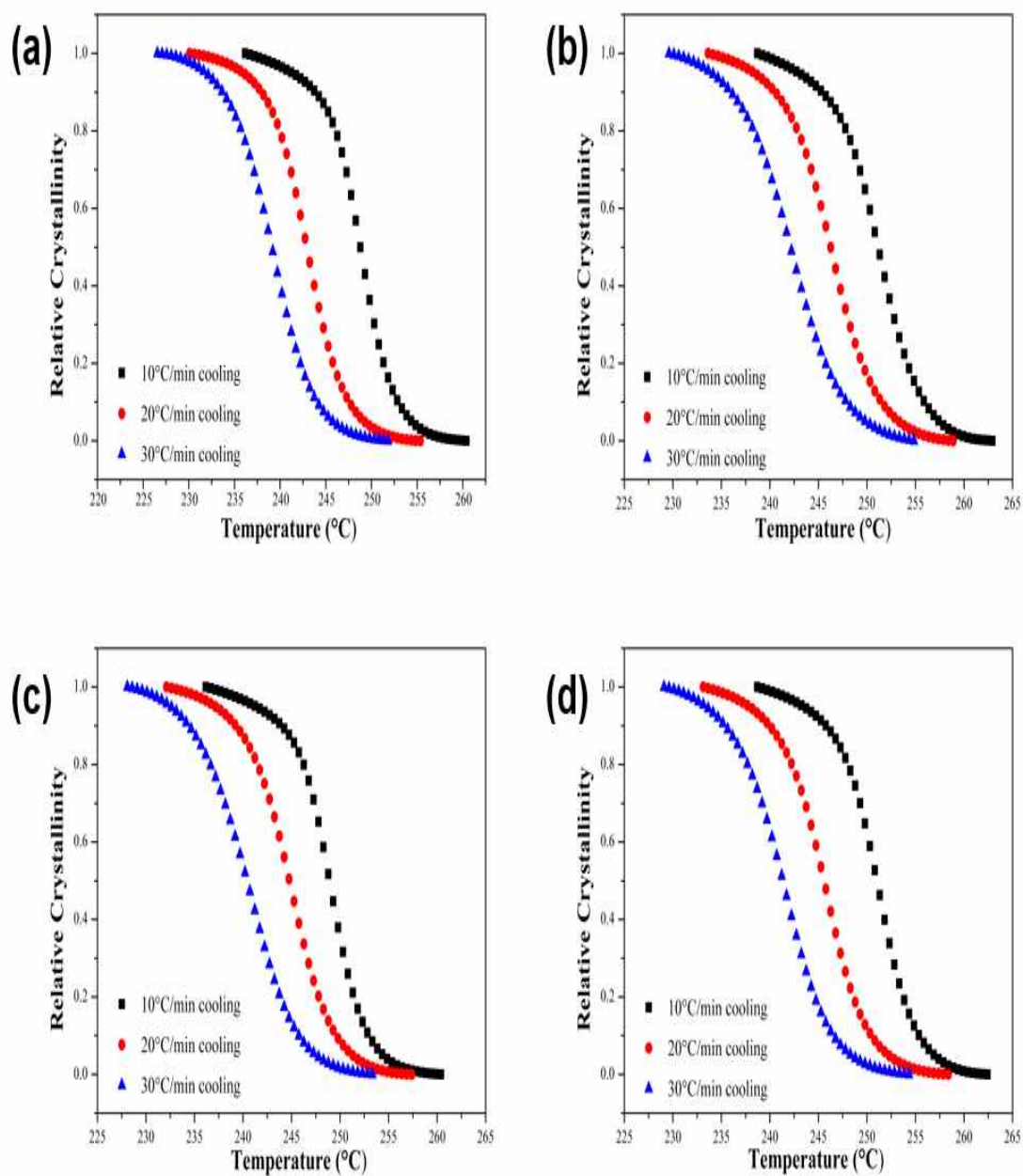


Figure 33. Plots of relative crystallinity versus temperature of the PPS/MWCNTs/AlN composites at different cooling rates. (a) PPSHP1AlN10, (b) PPSHP1AlN20, (c) PPSHP1sAlN10, and PPSHP1sAlN20.

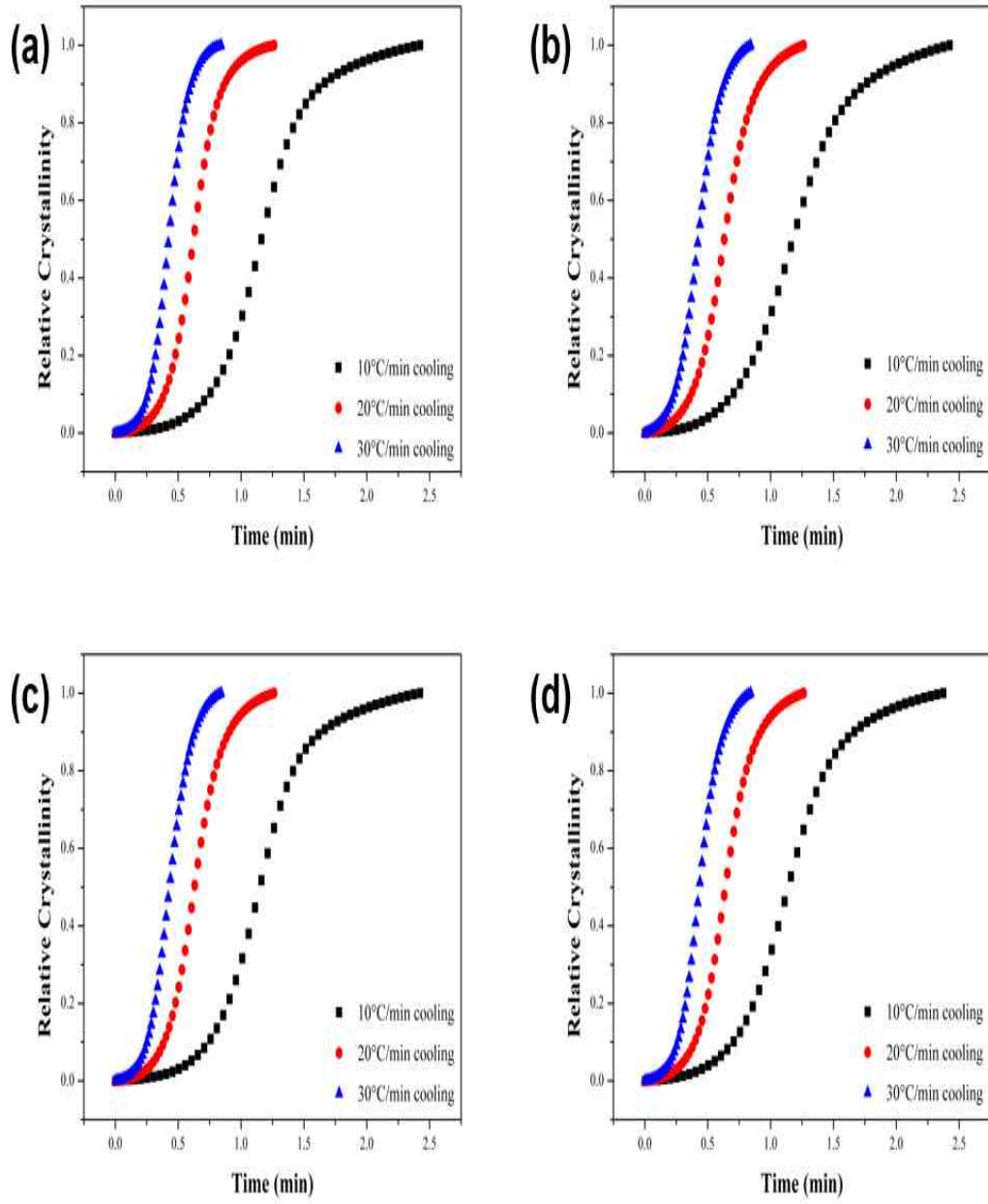


Figure 34. Plots of relative crystallinity versus time of the PPS/MWCNTs/AlN composites at different cooling rates. (a) PPSHP1AlN10, (b) PPSHP1AlN20, (c) PPSHP1sAlN10, and PPSHP1sAlN20.

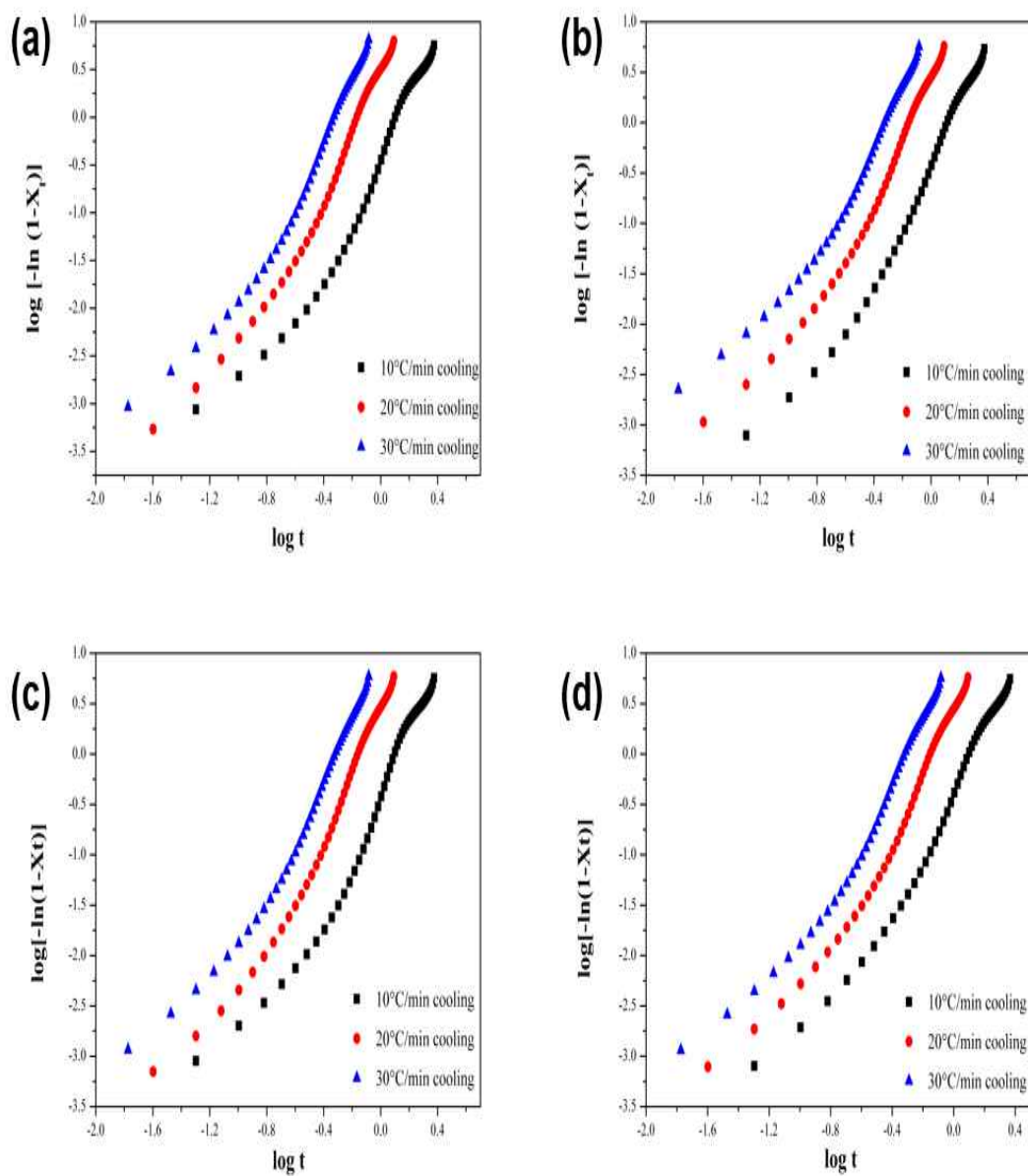


Figure 35. Avrami plots of $\ln[-\ln(1-X_t)]$ vs $\ln t$ for non-isothermal crystallization of the PPS/MWCNTs/AlN composites. (a) PPSHP1AlN10, (b) PPSHP1AlN20, (c) PPSHP1sAlN10, and (d) PPSHP1sAlN20.

Table 15. Non-isothermal kinetic parameters of the PPS/MWCNTs/AlN composites at different cooling rates using Modified Avrami equation.

Cooling rate (°C/min)	PPSHP1AlN10		PPSHP1AlN20		PPSHP1sAlN10		PPSHP1sAlN20	
	n	Z _c	n	Z _c	n	Z _c	n	Z _c
10	3.34	0.90	3.11	0.91	3.33	0.90	3.19	0.91
20	3.30	1.06	3.04	1.05	3.24	1.05	3.22	1.05
30	3.24	1.08	2.83	1.07	3.08	1.08	3.11	1.08

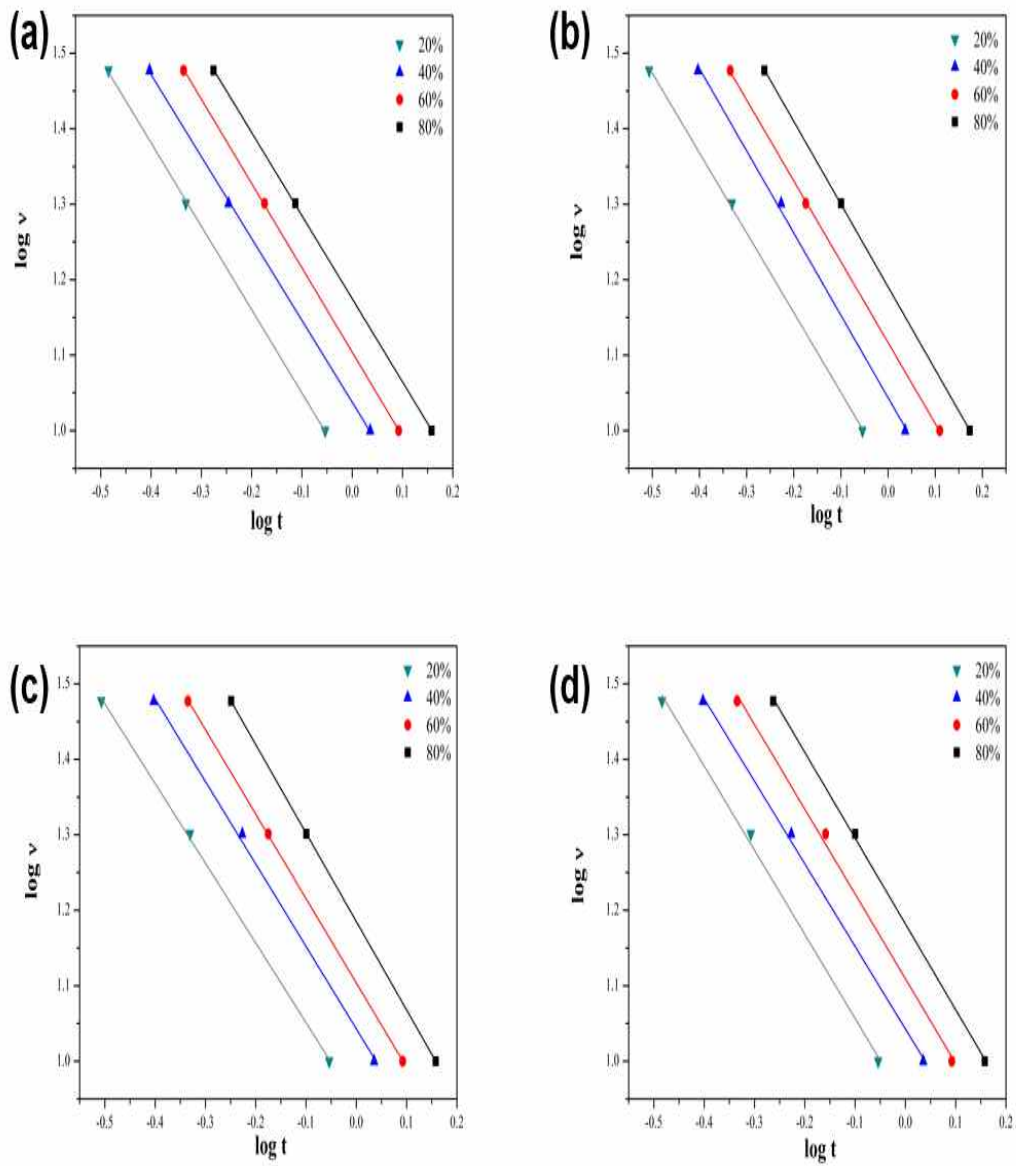


Figure 36. Plots of $\log \nu$ versus $\log t$ of the PPS/MWCNTs/AlN composites at different relative crystallinity. (a) PPSHP1AlN10, (b) PPSHP1AlN20, (c) PPSHP1sAlN10, and (d) PPSHP1sAlN20.

Table 16. Non-isothermal kinetic parameters of the PPS/MWCNTs/AlN composites at different relative crystallinity using Avrami-Ozawa combined equation.

Relative Crystallinity (%)	PPSHP1AlN10		PPSHP1AlN20		PPSHP1sAlN10		PPSHP1sAlN20	
	α	$F(T)$	α	$F(T)$	α	$F(T)$	α	$F(T)$
20	1.11	8.70	1.06	8.81	1.06	8.82	1.12	8.81
40	1.09	10.90	1.09	11.06	1.09	11.04	1.09	11.04
60	1.12	12.70	1.07	13.08	1.12	12.70	1.12	12.86
80	1.10	14.95	1.10	15.50	1.17	15.31	1.14	15.20

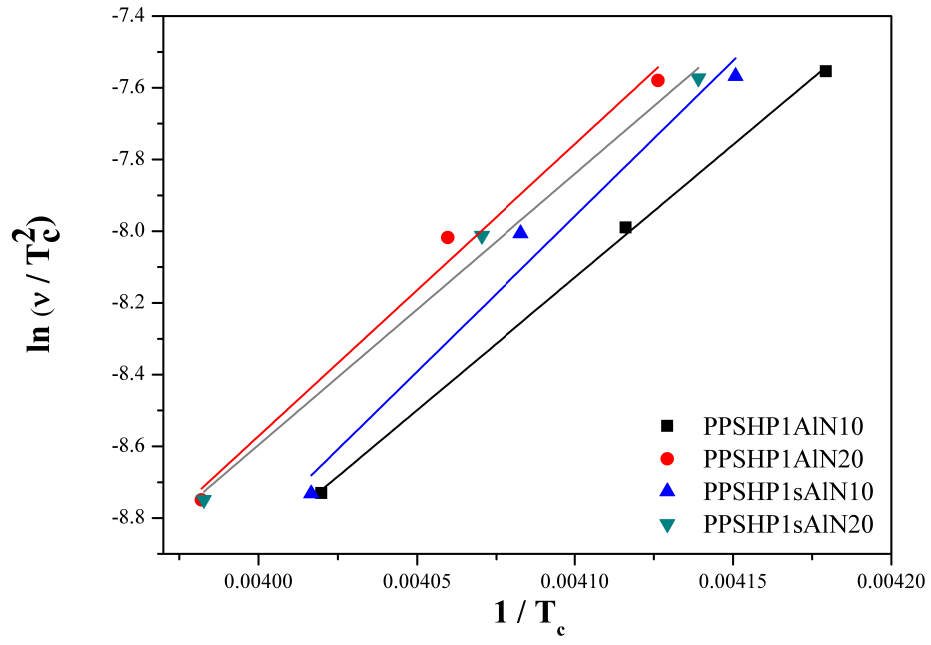


Figure 37. Kissinger plots of $\ln(\nu/T_c^2)$ versus $1/T_c$ of the PPS/MWCNTs/AlN composites.

Table 17. The activation energy of non-isothermal crystallization of the PPS/MWCNTs/AlN composites.

Sample	PPSHP1AlN10	PPSHP1AlN20	PPSHP1sAlN10	PPSHP1sAlN20
E_c (kJ/mol)	61.02	67.70	72.08	62.86

제 5 장 결 론

본 연구에서는 폴리페닐렌설파이드 매트릭스에 탄소나노튜브와 질화알루미늄을 보강재로 사용하여 열전도성 고분자 복합재료를 제조하고 이를 평가하였다. 하지만 탄소나노튜브는 반데르발스 힘, 소수성 상호작용 및 π - π 상호작용과 같은 인력에 의해 응집되어 보강재로 사용이 되었을 때 고분자 복합재료의 물성에 부정적인 영향을 미치게 된다.

따라서 첫 번째로 폴리페닐렌설파이드와 복합화 전, 탄소나노튜브 간 응집을 막고 분산성을 향상시키기 위해 산, 과산화수소 및 실란커플링제의 화학적 처리를 통해 공유관능화를 실시하였다. 탄소나노튜브 표면에 도입된 관능기의 정성 및 정량 분석을 통해 공유관능화가 잘 이루어졌음을 확인하였으며, 관능기 도입에 따른 탄소나노튜브 간 인력의 감소로 응집된 형태 없이 분산도가 향상된 것을 확인하였다.

두 번째로 공유관능화 된 탄소나노튜브를 포함하는 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 경우, 탄소나노튜브의 공유관능화에 따른 폴리페닐렌설파이드 매트릭스에서의 분산도 향상에 의해 열전도도, 열적 안정성, 결정화 온도 및 녹는점 등과 같은 열적 특성이 향상된 것을 확인하였다. 또한, DSC 냉각 속도의 변화를 통해 측정한 비등온 결정화 거동의 경우, 탄소나노튜브의 공유관능화에 관계없이 폴리페닐렌설파이드 결정핵 생성 메커니즘은 크게 변하지 않지만, 결정화 속도 차원에서는 PPSP1은 탄소나노튜브 고유의 핵 생성 효과에 의해 결정화가 Neat PPS 보다 빠르게 일어나는 반면, 공유관능화 된 탄소나노튜브를 포함하는 복합재료

(PPSA1, PPSHP1 및 PPSS1)의 경우, 관능기 도입에 따른 탄소나노튜브 sp^2 혼성 구조의 파괴로 인해 핵 생성 위치가 감소하여 결정화가 느리게 일어나는 것을 확인하였다.

마지막으로, 과산화수소 처리한 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅을 시키기 위해 질화알루미늄 표면에 실란커플링제 처리를 통해 도입된 실란커플링제의 정성 및 정량 분석을 통해 질화알루미늄 표면에 실란커플링제가 잘 도입되었음을 확인하였다. 또한, 극성 용매 조건에서 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅이 잘 이루어진 것을 관찰하였으며, 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅 시킨 경우 폴리페닐렌설파이드에서 균일한 분산을 관찰하였으며, 분산도 향상에 의해 열전도도, 열적 안정성, 결정화 온도, 녹는점 등과 같은 열적 특성이 향상된 것을 확인하였다. 하지만 비등온 결정화 거동의 경우, 탄소나노튜브와 질화알루미늄 간 그래프팅에 관계없이 폴리페닐렌설파이드 결정핵 생성 메커니즘은 크게 변하지 않지만, 결정화 속도 차원에서는 PPSHP1AlN은 질화알루미늄 함량이 증가할수록 구형으로 응집되어 결정핵이 생성될 수 있는 표면적이 감소되어 결정화가 느리게 나타나며, PPSHP1sAlN은 탄소나노튜브 표면에 폴리페닐렌설파이드 결정핵이 생성될 수 있는 위치를 감소시키기 때문에 결정화 속도가 더욱 감소하였다.

본 연구에서 제조한 폴리페닐렌설파이드 복합재료는 탄소나노튜브와 질화알루미늄 보강재를 사용하여 폴리페닐렌설파이드의 열전도도, 열적 안정성 및 녹는점 등과 같은 열적 특성을 향상시킬 수 있었고, 이를 열적 특성이 요구되는 자동차 동체, IT 및 전기·전자분야에서 응용 가능할 것이라 판단된다.

참고문헌

- [1] IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- [2] 장철홍, 박규성. 환경 규제 강화와 완성차업체의 대응, *자동차경제* 2012, 451, 20-28.
- [3] 조철. 환경 관련 규제의 강화와 자동차 관련 기술개발 방향, *KIET 산업경제* 2002, 15-29.
- [4] H. Presting, and U. König. Future nanotechnology developments for automotive applications, *Materials Science and Engineering: C* 2003, 23, 737-741.
- [5] 박지상, 김진봉, 문진범, 장홍규, 윤순호. 미래 자동차용 다종소재 경량 차체 구조 기술, *기계와 재료* 2016, 28, 42-57.
- [6] M. Delogua, L. Zanchia, S. Maltese, A. Bonoli, and M. Pierini. Environmental and economic life cycle assessment of a light weight solution for an automotive component: A comparison between talc-filled and hollow

glass microspheres-reinforced polymer composites, *Journal of Cleaner Production* 2016, 139, 548-560.

[7] G.S. Cole, and A.M. Sherman. Light weight materials for automotive applications, *Materials Characterization* 1995, 35, 3-9.

[8] A.S. Rahate, K.R. Nemade, and S.A. Waghuley. Polyphenylene sulfide (PPS): state of the art and applications, *Reviews in Chemical Engineering* 2013, 29, 471-489.

[9] Z. Chen, T. Li, Y. Yang, X. Liu, and R. Lv. Mechanical and tribological properties of PA/PPS blends, *Wear* 2004, 257, 696-707.

[10] M.O. Khan, S.N. Leung, E. Chan, H.E. Nahuib, F. Dawson, and V. Adinkrah. Effects of micro-sized and nano-sized carbon fillers on the thermal and electrical properties of polyphenylene sulfide based composites, *Polymer Engineering & Science* 2013, 53, 2398-2406.

[11] Z. Han, and A. Fina. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review, *Progress in Polymer Science* 2011, 36, 914 - 944.

[12] S. Yu, W.M. Wong, X. Hu, and Y.K. Juay. The Characteristics of Carbon Nanotube-Reinforced Poly(phenylene sulfide) Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 113, 3477-3483.

- [13] Z. Jiang, P. Hornsby, R. McCool, and A. Murphy. Mechanical and Thermal Properties of Polyphenylene sulfide/Multiwalled carbon Nanotube Composites, *Journal of Applied Polymer Science* 2012, 123, 2676-2683.
- [14] R.K. Goyal, S.D. Samant, A.K. Thakar, and A. Kadam. Electricla properties of polymer/expanded graphite nanocomposites with low percolation, *Journal of Physics D: Applied Physics* 2010, 43, 365404-365410.
- [15] J. Gu, J. Du, J. Dang, W. Geng, S. Hu, and Q. Zhang. Thermal conductivities, mechanical and thermal properties of graphite nanoplatelets/polyphenylene sulfide composites, *RSC Advances* 2014, 4, 22101-22105.
- [16] R. Zhang, Y. Huang, M. Min, Y. Gao, X. Yu, A. Lu, and Z. Lu. Isothermal Crystallization of Pure and Glass Fiber Reinforced Poly(phenylene sulfide) Composites, *Polymer Composites* 2009, 30, 460-466.
- [17] R.K. Goyal, K.R. Kambale, S.S. Nene, B.S. Selukar, S. Arbuj, and U.P. Mulik. Fabrication, thermal and electrical properties of polypheylene sulphide/copper composites, *Materials Chemistry and Physics* 2011, 128, 114-120.
- [18] Q. An, S. Qi, and W. Zhou. Thermal, Electrical, and Mechanical properties of Si₃N₄ filled LLDPE Composite, *Polymer Composites* 2009, 30,

866-871.

[19] L.C. Sim, S.R. Ramanan, H. Ismail, K. Seetharamu, and T. Goh. Thermal characterization of Al_2O_3 and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes, *Thermochimica Acta* 2005, 430, 155-165.

[20] E.T. Thostenson, Z. Ren, and T.W. Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* 2001, 61, 1899-1912.

[21] M. Kim, J. Lee, H. Roh, H. Kang, S. Park, S. Oh, J. LEE, and J. Park. Covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes surface via chemical treatment, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2017, 17, 2463-2470.

[22] R. M. Jones. Mechanics of Composite Materials, 2nd Edition, Taylor & Francis, Inc., 1999, 1-25.

[23] P.K. Mallick. Fiber-Reinforced Composites Materials, Manufacturing, and Design, 3rd Edition, Tayler & Francis, Inc., 2007, 1-70.

[24] 이영준, 백남중, 홍창민. PPS(Polyphenylene Sulfide)의 특성 및 응용 분야, *고분자과학과 기술* 2007, 18, 20-25.

- [25] 최기대. 엔지니어링 플라스틱 기술 동향, *고분자과학과 기술* 2009, 20, 1-5.
- [26] T. Matsunami, M. Ikeda, and H. Oka. Method of electroplating non-conductive materials. *U.S. patent and Trademark Office* 1999, US5908543.
- [27] G. Montaudo, C. Puglisi, and F. Smaperi. Primary Thermal Degradation Processes Occurring in Poly(phenylenesulfide) Investigated by Direct Pyrolysis-Mass Spectrometry, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 1994, 32, 1807-1815.
- [28] Z. Han, and A. Fina. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review, *Progress in Polymer Science* 2011, 36, 914 - 944.
- [29] Y. Zhou, F. Liu, and H. Wang. Novel Organic-Inorganic Composites with High Thermal Conductivity for Electronic Packaging Applications: A Key Issue Review, *Polymer Composites* 2017, 38, 803-813.
- [30] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 1991, 354, 56-58.
- [31] B.K. Kaushik, and M.K. Majumder. Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects Analysis and Design, 1st Edition, Springer, 2015, 17-20.

- [32] M. Moniruzzaman, and K.I. Winey. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules* 2006, 39, 5194-5205.
- [33] A. Gödel, G. Kasaliwal, and P. Pötschke. Selective Localization and Migration of Multiwalled Carbon Nanotubes in Blends of Polycarbonate and Poly(styrene-acrylonitrile), *Macromolecular Rapid Communications* 2009, 30, 423-429.
- [34] A. Hirsch. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Angewandte Chemie International Edition* 2002, 41, 1853-1859.
- [35] S.W. Kim, T. Kim, Y.S. Kim, H.S. Choi, H.J. Lim, S.J. Yang, and C.R. Park. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers, *Carbon* 2012, 50, 3-33.
- [36] Y.B. Li, B.Q. Wei, J. Liang, Q. Yu, and D.H. Wu. Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process, *Carbon* 1999, 37, 493-497.
- [37] C.H. Tseng, C.C. Wang, and C.Y. Chen. Functionalizing carbon nanotubes by plasma modification for the preparation of covalent-integrated epoxy composites, *Chemistry of Materials* 2006, 19, 308-315.
- [38] A. Felten, C. Bittencourt, J.J. Pireaux, G.V. Lier, J.C. Charlier. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O₂,

NH₃, and CF₄ treatments, *Journal of Applied Physics* 2005, 98, 074308.

[39] E.S. Lee, S.M. Lee, D.J. Shanefield, and W.R. Cannon. Enhanced thermal conductivity of polymer matrix composite via high solids loading of aluminum nitride in epoxy resin, *Journal of the American Ceramic Society* 2008, 91, 1169-1174.

[40] R.K. Goyal, A.N. Tiwari, and Y.S. Negi. Microhardness of PEEK/ceramic micro- and nanocomposites: correlation with Halpin – Tsai model, *Materials Science and Engineering: A* 2008, 491, 230-236.

[41] M. Hu, J. Feng, and K.M. Ng. Thermally conductive PP/AlN composites with a 3-D segregated structure, *Composites Science and Technology* 2015, 110, 26-34.

[42] Y. Zhou, J. Hu, X. Chen, F. Yu, and J. He. Thermoplastic Polypropylen/Aluminum Nitride Nanocomposites with Enhanced Thermal Conductivity and Low Dielectric Loss, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 2016, 23, 2768-2776.

[43] J. Zhang, and S. Qi. Mechanical, thermal and dielectric properties of aluminum nitride/epoxy resin composites, *Journal of Elastomers & Plastics* 2015, 47, 431-438.

[44] A.J. Ma, W. Chen, and Y. Hou. Enhanced Thermal Conductivity of

Epoxy Composites with MWCNTs/AlN Hybrid Filler, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2012, 51, 1578-1582.

[45] G. Droval, J.F. Feller, P. Salagnac, and P. Glouannec. Thermal conductivity enhancement of electrically insulating syndiotactic poly(styrene) matrix for diphasic conductive polymer composites, *Polymers For Advanced Technologies* 2006, 17, 732-745.

[46] Y.S. Song, and J.R. Youn. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites, *Carbon* 2005, 43, 1378-1385.

[47] K. Kim, and J. Kim. Core-shell structured BN/PPS composite film for high thermal conductivity with low filler concentration, *Composites Science and Technology* 2016, 134, 209-216.

[48] J. Yang, T. Xu, A. Lu, Q. Zhang, and Q. Fu. Elctrical Properties of Poly(phenylene sulfide)/Multiwalled Carbon Nanotube Composites Prepared by Simple Mixing and Compression, *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 109, 720-726.

[49] D.R. Paul, and L.M. Robeson. Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer* 2008, 49, 3187-3204.

[50] Z. Zhang, J. Zhang, P. Chen, B. Zhang, J. He, and G.H. Hu.

Enhanced interactions between multi-walled carbon nanotubes and polystyrene induced by melt mixing, *Carbon* 2006, 44, 692-698.

[51] S.Y. Pak, H.M. Kim, S.Y. Kim, and J.R. Youn. Synergistic improvement of thermal conductivity of thermoplastic composites with mixed boron nitride and multi-walled carbon nanotube fillers, *Carbon* 2012, 50, 4830-4838.

[52] Y. Nie and T. Hübner. Surface modification of carbon nanofibers by glycidoxysilane for altering the conductive and mechanical properties of epoxy composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2012, 43, 1357-1364.

[53] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, and C. Galiotis. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 2008, 46, 833-840.

[54] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, and R. Saito. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes, *Carbon* 2002, 40, 2043-2061.

[55] W. Chen, L. Huang, J. Hu, T. Li, F. Jia, and Y. F. Song. Connecting carbon nanotubes to polyoxometalate clusters for engineering high-performance anode materials, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014, 16, 19668-19673.

[56] P.C. Ma, Q.B. Zheng, E. Mäder, and J.K. Kim. Behavior of load transfer in functionalized carbon nanotube/epoxy nanocomposites, *Polymer* 2012, 53, 6081-6088.

[57] K.A. Wepasnick, B.A. Smith, K.E. Schrote, H.K.Wilson, S.R. Diegelmann, and D.H. Fairbrother. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments, *Carbon* 2011, 49, 24-36.

[58] C. Palencia, J. Rubio, F. Rubio, J.L.G. Fierro, and J.L. Oteo. Silane Coupling Agent Structures on Carbon Nanofibers, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2011, 11, 4142-4152.

[59] Y. Peng, and H. Liu. Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006, 45, 6483-6488.

[60] H. Khani, and O. Moradi. Influence of surface oxidation on the morphological and crystallographic structure of multi-walled carbon nanotubes via different oxidants, *Journal of Nanostructure in Chemistry* 2013, 3, 73-80.

[61] Y. Xu, D.D.L. Chung, and C. Mroz. Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites, *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing* 2001, 32, 1749-1757.

- [62] W. Zhou, S. Qi, H. Li, and S. Shao. Study on insulating thermal conductive BN/HDPE composites, *Thermochimica Acta* 2007, 452, 36-42.
- [63] P. Dashora, and G. Gupta. On the temperature dependence of the thermal conductivity of linear amorphous polymers, *Polymer* 1996, 37, 231-234.
- [64] G. Lee, M. Park, J. Kim, J. Lee, and H. Yoon. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2006, 37, 727-734.
- [65] M. Zhang, X. Wang, C. Li, Y. Bai, B. Cheng, and Z. Li. Effects of hydrogen bonding between MWCNT and PPS on the properties of PPS/MWCNT composites, *RSC Advances* 2016, 6, 92378-92386.
- [66] P.C. Ma, J. Kim, and B.Z. Tang. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2007, 67, 2965-2972.
- [67] J.N. Hay, and D.A. Luck. The conformation of crystalline poly(phenylene sulphide), *Polymer* 2001, 42, 8297-8301.
- [68] R.N. Jana, C. Im, and H. Bhunia. Effect of multiwalled Carbon Nanotubes on Crystallization Behavior of Poly(ϵ -caprolactone)diol, *Journal of*

Thermoplastic Composite Materials 2009, 22, 531-546.

[69] S. R. Vaaben, A. Aguilar, F. Avalos, and L.F. Ramos-de Valle. Carbon Nanoparticles as Effective Nucleating Agents for Polypropylene, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2008, 93, 947-952.

[70] S. Deng, Z. Lin, B. Xu, H. Lin, and C. Du. Effects of Carbon Fillers on Crystallization Properties and Thermal Conductivity of Poly(phenylene sulfide). *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2015, 54, 1017-1024.

[71] X. Jian, W. Xuebing, D. Bingyao, and L. Qingsheng. Nonisothermal crystallization kinetics of polyphenylene sulfide composites based on organic clay modified by benzimidazolium salt, *High Performance Polymers* 2016, 28, 761-772.

[72] W. Hao, W. Yang, H. Cai, and Y. Huang. Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/silicon nitride nanocomposites. *Polymer Testing* 2010, 29, 527-533.

[73] A. Jeziorny. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c., *Polymer* 1978, 19, 1142-1144.

[74] A.T. Lorenzo, M.L. Arnal, J. Albuerne, and A.J. Muller. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the

Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems, *Polymer Testing* 2007, 26, 222-231.

[75] T. Ozawa. Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer* 1971, 12, 150-158.

[76] M.C. Kuo, J.C. Huang, and M. Chen. Non-isothermal crystallization kinetic behavior of alumina nanoparticle filled poly(ether ether ketone), *Materials Chemistry and Physics* 2006, 99, 258-268.

[77] O. Bianchi, R.V.B. Oliveira, R. Fiorio, J.D.N. Martins, A.J. Zattera, and L.B. Canto. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements. *Polymer Testing* 2008, 27, 722-729.

[78] J. Liu, Z. Mo, Y. Qi, H. Zhang, and D. Chen. Kinetics of Non-isothermal crystallization of PEO/PBHE blends, *Acta Polymerica Sinica* 1993, 1, 1-6.

[79] E.C. Neyts, K. Ostrikov, Z.J. Han, S. Kumar, A.C.T. van Duin, and A. Bogaerts. Defects Healing and Enhanced Nucleation of Carbon Nanotubes by Low-Energy Ion Bombardment, *Physical Review Letter* 2013, 110, 65501-65505.

[80] Z. Meng, L. Yang, W. Geng, Y. Yao, X. Wang, and Y. Liu. Kinetic

study on the isothermal and nonisothermal crystallization of monoglyceride organogels, *The Scientific World Journal* 2014, DOI:10.1155/2014/149753.

[81] Y. Zhou, J. Hu, X. Chen, F. Yu, and J. He. Thermoplastic Polypropylene/Aluminum Nitride Nanocomposites with Enhanced Thermal Conductivity and Low Dielectric Loss, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 2016, 23, 2768-2776.

[82] T. Hagio, A. Takase, and S. Umebayashi. X-ray photoelectron spectroscopic studies of β -sialons, *Journal of Materials Science Letters* 1992, 11, 878-880.

[83] S.M. Castanho, R. Moreno, and J.L.G. Fierro. Influence of process conditions on the surface oxidation of silicon nitride green compacts, *Journal of Materials Science* 1997, 32, 157-162.

[84] S. Choi, H. Im, and J. Kim. The thermal conductivity of embedded nano-aluminum nitride-doped multi-walled carbon nanotubes in epoxy composites containing micro-aluminum nitride particles, *Nanotechnology* 2012, 23, 65303-65312.

[85] B. Guo, Q. Lin, X. Zhao, and X. Zhou. Crystallization of polyphenylene sulfide reinforced with aluminum nitride composite: effects on thermal and mechanical properties of the composites, *Iranian Polymer Journal* 2015, 24, 965-975.

Abstract

Effects of covalent functionalization of Multi-walled
carbon nanotubes on thermal properties and
non-isothermal crystallization behaviors of
Poly(phenylene sulfide) composites

Myounguk Kim

Department of Biosystems & Biomaterials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Today, the needs of super-engineering plastics that have better thermal resistance and physical properties than conventional polymers are increasing. In this study, Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and Aluminum nitride (AlN) with a high thermal characteristic were used to prepare thermally conductive poly(phenylene sulfide) (PPS) composites, which is one of the super-engineering plastics. However, MWCNTs can be easily aggregated with themselves because of the van der Waals interactions, hydrophobic interaction, and π - π interactions between individual tubes. In order to prevent aggregation, covalent functionalization of MWCNTs was introduced by using acid, hydrogen peroxide, and silane coupling agent. The

structural changes in the covalent functionalized carbon nanotubes are observed by Raman spectroscopy and FE-SEM images. The qualitative and quantitative analysis of functional groups on the MWCNTs were confirmed by FT-IR, and XPS.

PPS/MWCNTs composites were prepared using poly(phenylene sulfide) and covalent functionalized MWCNTs by melt-blending techniques. Moreover, the dispersion of the MWCNTs on the PPS matrix was improved by covalent functionalization according to the FE-SEM images. The better dispersion on the PPS matrix lead the higher thermal properties, such as thermal conductivity, thermal stability, and melting temperature and so on. To analyze the crystallization behavior of polymers under conditions similar to those in industry, the non-isothermal crystallization behaviors of the PPS/MWCNTs composites were confirmed using various kinetic models, such as the Modified Avrami Equation, Avrami-Ozawa combined Equation, and Kissinger's Equation. Although the covalent functionalization of MWCNTs did not change the nucleation mechanism of PPS, it is confirmed that crystallization occurs slowly due to the reduction of sp^2 hybridized structure acting as nucleation site, by the introduction of functional groups.

Aluminum nitride (AlN) is a non-oxidizing ceramic material having the best thermal properties like thermal conductivity among ceramic materials. In order to introduce functional groups capable of reacting with the functional groups on the MWCNTs, aluminum nitride was modified by using a silane coupling agent. The silanization reaction of aluminum nitride was confirmed qualitatively and quantitatively by FT-IR, and XPS. The grafting reaction between carbon nanotubes and aluminum nitride was confirmed using

UV-Vis and FE-SEM images. When the MWCNTs and AlN were grafted, it was confirmed that the hybrid fillers were homogeneously dispersed on the PPS matrix by FE-SEM images. The better dispersion on the PPS matrix lead the higher thermal properties, such as thermal conductivity, thermal stability, and melting temperature and so on. Likewise, for the non-isothermal crystallization behavior by using various kinetic models, grafting between MWCNTs and AlN did not change the nucleation mechanism of PPS. However, in terms of crystallization rate, the crystallization rate of PPSHP1AlN is decreased because AlN particles were easily formed the agglomeration form as spherical shape so that the surface area of AlN at which crystal nuclei can be generated is reduced. The crystallization rate of PPSHP1sAlN was more decreased because sp^2 hybridized structure acting as nucleation site was decreased by introducing the AlN particles.

Keywords : Poly(phenylene sulfide), Multi-walled Carbon nanotubes, Aluminum nitride, Polymer matrix composites, Thermal properties, Non-isothermal crystallization behaviors.

Student Number : 2015-23026